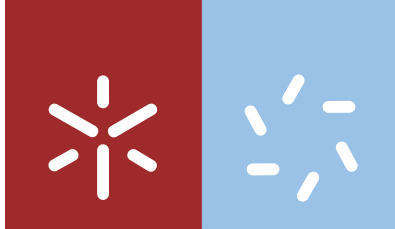


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Patrícia Isabel Magalhães Ribeiro

Requisitos de Gestão e Técnicos no Laboratório de Análises das Águas do Porto à luz da norma NP EN ISO/IEC 17025



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Patrícia Isabel Magalhães Ribeiro

**Requisitos de Gestão e Técnicos no Laboratório
de Análises das Águas do Porto à luz da norma
NP EN ISO/IEC 17025**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação do
Engenheiro Augusto Fernando Rodrigues Castro
e da
Professora Doutora Maria Dulce Silva Geraldo

Declaração

Nome: Patrícia Isabel de Magalhães Ribeiro

Endereço eletrónico: pg23899@alunos.uminho.pt

Título de Mestrado: “Requisitos de Gestão e Técnicos no Laboratório de Análises das Águas do Porto à luz da norma NP EN ISO/IEC 17025”

Orientador (es): Engenheiro Augusto Fernando Rodrigues e Castro e Professora Doutora Maria Dulce Silva Geraldo

Ano de Conclusão: 2015

Designação do Mestrado: Técnicas de Caracterização e Análise Química

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERRESADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho: ____/____/____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Mais um ciclo que termina, mais um sonho alcançado, mais uma etapa realizada. Não poderia deixar passar este marco sem um agradecimento sincero a várias pessoas que de uma forma ou de outra são responsáveis por esta minha vitória.

Ao Engenheiro Augusto Castro por todo o apoio, por toda a vontade em transmitir conhecimentos, por todo o acompanhamento e preocupação. Sinto-me honrada por ter tido oportunidade de trabalhar com ele.

A Professora Doutora Dulce Geraldo por toda a disponibilidade demonstrada neste momento tão importante da minha vida.

A empresa Águas do Porto e a Doutora Isabel Hespanhol por me ter concedido a realização deste estágio e por toda a amizade e ajuda de todo o pessoal do laboratório.

A minha família porque sem eles nada disto seria possível. Em especial ao meu pai, irmão, avó, padrinhos mas tenho que realçar a minha querida mãe por ter sido sempre o pilar, a âncora e a força necessária para lutar por tudo que ambiciono.

Ao meu namorado João pelo companheirismo, amizade, compreensão e carinho demonstrado nos últimos anos da minha vida.

A todos os amigos e colegas que me têm acompanhado neste meu pequeno percurso de vida.

“Agradeço todos os obstáculos presentes na minha vida por que fazem-me saborear ainda mais estes momentos de alegria.”

A todos vocês um muito obrigado!

Resumo

No âmbito da unidade curricular Projeto Individual do Mestrado de Técnicas de Caracterização e Análise Química da Escola de Ciências da Universidade do Minho foi desenvolvido o presente trabalho. O estágio realizou-se no período de 18 de Setembro a 26 de Junho de 2015 no Laboratório de Análises da empresa Águas do Porto.

Atualmente a exigência dos clientes e a legislação também obriga a que os serviços prestados pelos laboratórios seja cada vez mais eficientes, objetivos e competentes, tornando cada vez mais necessária a obtenção de competências através de um processo de acreditação dos seus métodos de ensaio. Em Portugal a norma que define as competências exigidas num processo de acreditação para um laboratório de ensaio é a NP EN ISO/IEC 17025 de 2005.

No decorrer do Projeto Individual foram desenvolvidas competências no âmbito dos requisitos de gestão e requisitos técnicos definidos na norma referida anteriormente.

Foram também feitos estudos de validação de três métodos de ensaios para Águas de consumo humano. Os resultados obtidos nesses métodos foram comparados com os valores estabelecidos no Decreto/Lei o n.º 306/2007, de 27 de Agosto uma vez que, o Laboratório de Análises consta da lista de laboratórios aptos emitidos pela Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos.

Para além disso, foi realizado um estudo comparativo de estimativa de cálculo de incertezas baseado em ensaios de aptidão pelas abordagens ISO 11352, Guia Nordtest TR 537 e OGC007+EA4/16.

Abstract

The present work was developed under the subject Individual Project of the master course of techniques of characterization and chemical analysis of the School of Sciences of the University of Minho. The internship was held from September 18, 2014 to June 26, 2015 at the analytical laboratory of the company Águas do Porto.

Currently the clients and legislation requirements require that the services provided by the laboratories have to be increasingly more efficient, competent and objective, making it increasingly necessary to obtain skills through a process of accreditation of the test methods used. In Portugal the standard that defines the skills required in an accreditation process for a test lab is the NP EN ISO/IEC 17025 of 2005.

During the Individual Project, skills were developed under the management and technical requirements defined in the standard referred above. Validation studies were made of three testing methods for human consumption waters. The results obtained in these methods were compared with the values stated in Decree/Law No. 306/2007, of 27 August. The analytical laboratory is included on the list of suitable laboratories issued by the regulatory authority of Waste and Water Services.

In addition, it was conducted a comparative study of calculation of estimation uncertainties based on aptitude tests for the approaches ISO 11352, Nordtest Guide TR 537 and OGC007 + EA4/16.

Índice Geral

Agradecimentos.....	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Índice Geral.....	ix
Abreviaturas, Siglas e Símbolos	xiii
Índice de figuras.....	xvii
Índice de tabelas	xix
Capítulo 1- Introdução.....	1
1. Enquadramento.....	17
1.1. Águas do Porto - História.....	17
1.2. Laboratório de Análises.....	18
1.3. Legislação.....	18
1.4. Valores Paramétricos	19
1.5. Atividades desenvolvidas no Projeto Individual	22
2. Requisitos de Gestão e Requisitos Técnicos à luz da norma NP EN ISO/IEC 17025	23
2.1 A Acreditação.....	23
2.2 O processo de acreditação	24
2.3 Requisitos da norma NP EN ISO/IEC 17025	25
2.4 Manual da Qualidade do Laboratório de Análises das Águas do Porto.....	30
3. Validação de Métodos de Ensaio.....	33
3.1 Gama de trabalho.....	35
3.2 Linearidade	36
3.3 Limiares Analíticos.....	36
3.4. Seletividade/Especificidade.....	38
3.5 Exatidão.....	38
3.5.1 Precisão (Reprodutibilidade, Precisão intermédia e Repetibilidade)	39
3.5.2 Veracidade	39
3.6 Sensibilidade	39
3.7 Robustez.....	40
3.8 Incerteza.....	40
3.9 Cartas de Controlo.....	41
4. Estudo comparativo para cálculo de incertezas.....	44

4.1 Cálculo da incerteza pela abordagem ISO 11352	45
4.1.1 Cálculo da Reprodutibilidade intralaboratorial (Precisão intermédia)	46
4.1.2 Cálculo da veracidade (“Bias”) do método e do laboratório	48
4.1.3 Cálculo da incerteza padrão combinada	50
4.1.4 Cálculo da incerteza expandida.....	51
4.2 Cálculo da incerteza pela abordagem Nordtest TR 537	51
4.2.1. Cálculo da Reprodutibilidade intralaboratorial (Precisão intermédia)	51
4.2.2. Cálculo da Veracidade – “Bias” do método de ensaio (u_{bias})	52
4.2.3. Cálculo da incerteza combinada.....	53
4.2.4. Cálculo da incerteza expandida	53
4.3. Cálculo da incerteza pela abordagem OGC007 + EA4/16	53
4.3.1. Cálculo da Reprodutibilidade intralaboratorial (Precisão intermédia)	53
4.3.2. Cálculo do “Bias” por ensaios interlaboratoriais (Veracidade)	54
4.3.3. Cálculo da incerteza combinada.....	54
4.3.4. Cálculo da incerteza expandida.....	54
4.4. Quadro comparativo com as diferentes abordagens	54
4.5 Apresentação do resultado e da incerteza.....	55
Capítulo 2 –Parte Experimental	57
5. Parte Experimental	59
5.1 Lavagem de Material de vidro	59
5.1.1 – Desinfecção.....	59
5.1.2 – Lavagem	59
5.1.3 - Secagem.....	59
5.2 Lavagem de Material não de vidro.....	60
5.2.1- Desinfecção.....	60
5.2.2- Lavagem.....	60
5.2.3 – Secagem	60
5.2.4 Armazenamento	60
5.3 Material, Equipamento e Reagentes.....	61
Capítulo 3 -Apresentação e Discussão dos Resultados	63
6. Competências desenvolvidas do Sistema de Gestão da Qualidade do laboratório	65
6.1 Atualização da documentação interna (requisito 4.3).....	65
6.2. Inquérito de satisfação a clientes (requisito 4.7)	65
6.3 Lista de ensaios acreditados para clientes (requisito 4.7)	66
6.4 Acompanhamento de auditorias internas (requisito 4.14)	66

6.5 Avaliação da formação necessária para o pessoal do laboratório (requisito 5.2)	66
6.6 Comparação dos LQ máximos admissíveis (requisito 5.4)	66
6.7 Atualização de algarismos significativos (requisito 5.4)	67
6.8 Calendário das operações metrológicas (requisito 5.5)	69
6.9 Avaliação de certificados (requisito 5.5)	69
6.10 Registo de Material (requisito 5.5)	70
7. Validação de métodos analíticos.....	71
7.1 Validação do método da determinação do pH.....	71
7.1.1 Avaliação da linearidade.....	71
7.1.2 Estudo da precisão intermédia.....	72
7.1.3 Estudo da repetibilidade do pH.....	73
7.1.4 Estudo da veracidade do pH	74
7.1.5 Cartas de aceitação para o método pH.....	75
7.1.6 Cartas de controle para o método pH.....	75
7.2. Validação do método de ensaio Dureza Total	76
7.2.1 Estudo da Repetibilidade do método da Dureza Total	76
7.2.2. Estudo a precisão intermédia do método Dureza Total.....	76
7.2.3 Estudo do limite de quantificação para o método Dureza Total.....	77
7.2.4 Estudo da seletividade para o método da Dureza Total	78
7.2.5 Avaliação da veracidade para o método Dureza Total.....	79
7.2.6 Cartas de aceitação para o método Dureza Total	80
7.2.7 Cartas de controlo para o método Dureza Total	81
7.3 Validação do método de determinação de Ferro	82
7.3.1 Valores dos limiares analíticos para o método Ferro.....	82
7.3.2 Gama de trabalho para o método Ferro.....	83
7.3.3. Validação do LQ para o método Ferro	84
7.3.4 Estudo da repetibilidade para o método Ferro.....	85
7.3.5 Estudo da precisão intermédia para o método Ferro	85
7.3.6 Estudo da Seletividade para o método Ferro.....	86
7.3.7 Avaliação da veracidade para o método Ferro	87
7.3.8 Avaliação da Linearidade para o método Ferro	88
7.3.9 Cartas de aceitação para o método Ferro	88
7.3.10 Cartas de controlo para o método Ferro	89
8. Estudo comparativo da avaliação da incerteza.....	90
8.1 Resultados experimentais pela ISO 11352	90

8.2 Resultados experimentais pela abordagem Nordtest TR 537	93
8.3 Resultados experimentais pela abordagem OGC007 + EA4/16	95
8.4. Resultados experimentais para um caso particular de um método de ensaio	97
8.5. Resultados comparativos entre as diferentes abordagens	98
8.6. Validação das incertezas	99
8.7 Discussão do estudo comparativo.....	107
Capítulo 4 –Conclusão	109
9. Considerações finais.....	111
Capítulo 5 –Referências Bibliográficas.....	113
10. Bibliografia	115
Anexos.....	119
Anexo A – Dados relativos ao cálculo de incerteza para o método Sulfatos.....	119
Anexo A1 – Método Sulfatos pela abordagem ISO 11352	119
Anexo A2 – Método Sulfatos pela abordagem Nordtest.....	120
Anexo A3 – Método Sulfatos pela OGC007+EA416	121
Anexo B – Inquérito a Clientes	122
Anexo C – Lista de ensaios acreditados para fornecer aos clientes	123
Anexo D – Relatório de Auditoria	127
Anexo E – Plano de formação.....	143
Anexo F – Plano de Operações metrológicas.....	145
Anexo G – Folhas de registo de material.....	149
Anexo H – Procedimentos internos	151
Anexo H1 – Procedimento interno para determinação do pH.....	151
Anexo H2- Procedimento interno para a determinação da dureza total	152
Anexo H3 – Procedimento para a determinação do Ferro	155

Abreviaturas, Siglas e Símbolos

A – unidades Arbitrárias

AT – Auxiliares Técnicos

C. – Concentração

CA – Conselho de Administração

CDL – Responsável pelo Laboratório (Coordenadora Diretora do Laboratório)

CE – Controlo estatístico

COT – Carbono orgânico total

CQ – Controlo de Qualidade

CQI – Controlo de Qualidade Interna

CV – Coeficiente de Variação

DA - Documentos auxiliares dos procedimentos

Daq - Documentos auxiliares da qualidade

Dec – Declarações

Doc. – Documento

DQ – Diretor da Qualidade

DTA – Diretor Técnico de Amostragem

DTC – Diretor Técnico de Cromatografia

DTM – Diretor Técnico de Microbiologia

DTQ – Diretor Técnico de Química – Águas de Consumo, Naturais e de Processo

DTQAR – Diretor Técnico de Química - Águas Residuais

EAA- Ensaio de Aptidão de Águas

ECI'S- Ensaio Interlaboratoriais

EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético

EMA – erro máximo admissível

EN – Norma Europeia

ER – Erro Relativo

ESAR – Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos

ETA – Estação de Tratamento de Águas

GL – Graus de liberdade

HAP – Hidrocarbonetos aromáticos cíclicos

IEC – Comissão Eletrotécnica Internacional do inglês “International Electrotechnical Commission”

IPAC – Instituto Português de Acreditação

IPQ – Instituto Português da Qualidade

ISO – Organização Internacional de Padronização (do inglês “International Organization for Standardization”)

IMP – Impressos

IT – Instruções de trabalho

Lab - Folhas de registo

LD – Limite de Detecção

LFM – Ensaio de recuperação a uma amostra de matriz real

LQ – Limite de Quantificação

Min – Minutas

MQ – Manual da Qualidade

MR – Material de referência

MRC – Material de Referência Certificado

NC – Não Conformidade

NP – Norma Portuguesa

OM – Oportunidades de Melhoria

P. – Procedimentos;

PAB - Procedimentos auxiliares do Departamento de Microbiologia

PAC – Plano de Ações Corretivas

PAQ - Procedimentos auxiliares do Departamento de Físico-Química – Águas de Consumo, Naturais e de Processo

PI - Procedimentos internos do Departamento da Qualidade

PIA - Procedimentos internos auxiliares

PIARQ - Procedimentos internos do Departamento de Físico-Química - Águas Residuais

PIB - Procedimentos internos do Departamento de Microbiologia

PIQ - Procedimentos internos do Departamento de Físico-Química – Águas de Consumo, Naturais e de Processo

PO – Procedimentos operativos

PQ – Procedimentos da qualidade

PT – Testes de aptidão

REF – Referência

RQ – Responsável da Qualidade
RT – Responsável técnica
S – Variância
SDT – Sólidos Dissolvidos Totais
SMAS - Serviços Municipalizados de Água e Saneamento
SQ – Sistema de Gestão
SDT – Sólidos dissolvidos totais
SST – Sólidos Suspensos Totais
TA – Técnico Administrativo
TC – Técnicos de Colheitas
THM – Trihalometanos – totais
TQ – Técnico da Qualidade
sRw – Desvio padrão associado a reprodutibilidade interlaboratorial
U – Incerteza expandida
ub – Incerteza da veracidade
uc – Incerteza combinada
ucref – Incerteza associada ao valor de referência
uRw – Incerteza associada a reprodutibilidade interlaboratorial
uRw,bat - Incerteza associada a variação dos lotes
ur,range – Incerteza associada ao padrões controlo
ur, stand – Incerteza associada as cartas de controlo
V. – Volume
VM – Valor máximo
Vm – Valor mínimo

Índice de figuras

- Figura 1- Organigrama da organização interna da empresa Águas do Porto [2]
- Figura 2 – Estrutura documental hierarquizada para o SQ [9]
- Figura 3 – Organigrama da estrutura do laboratório Águas do Porto [2]
- Figura 4 – Organização da documentação interna do Laboratório [2]
- Figura 5 – Estrutura das folhas dos documentos do laboratório [2]
- Figura 6 – Fluxograma de identificação de documentação normativa [6]
- Figura 7 – Procedimento para traçar cartas de controlo [31]
- Figura 8 - Procedimentos para traçar cartas de controlo para replicados de amostras [31]
- Figura 9 - Fluxograma com as várias abordagens para cálculo de incerteza [32]
- Figura 10 – Fluxograma para o cálculo da incerteza baseado na ISO 11352 [32]
- Figura 11 - Gráfico circular referente às respostas dos clientes sobre o desempenho do laboratório
- Figura 12 – Relatório de aceitação de certificados de calibração
- Figura 13 - Curva de Calibração obtida com o método pH
- Figura 14 – Gráfico de desempenho dos EAA para o método pH
- Figura 15 – Cartas de aceitação para o método pH
- Figura 16 – Cartas de duplicados de amostra para o método pH
- Figura 17 –Gráfico de desempenho em EAA para o método Dureza Total
- Figura 18 – Cartas de aceitação para o método Dureza Total
- Figura 19 – Cartas de controlo para o método Dureza Total
- Figura 20 – Curva de Calibração para o método Ferro
- Figura 21 - Gráfico do desempenho dos EAA para o método Ferro
- Figura 22 - Cartas de aceitação para o método Ferro
- Figura 23 - Cartas de controlo para o método Ferro
- Figura 24 – Comparação da incerteza expandida avaliada pelas diferentes abordagens para o método Sulfato
- Figura 25 - Gráfico das incertezas expandidas para cada métodos pelas diferentes abordagens
- Figura 26 - Gráfico de validação da incerteza para o método Alcalinidade
- Figura 27 - Gráfico de validação da incerteza para o método Amónia
- Figura 28 - Gráfico de validação da incerteza para o método Cálcio
- Figura 29 –Gráfico de validação da incerteza para o método Cianetos
- Figura 30 – Gráfico de validação da incerteza para o método Cloretos

Figura 31- Gráfico de validação da incerteza para o método Cloretos

Figura 32 – Gráfico de validação da incerteza para o método Dureza Total

Figura 33 – Gráfico de validação da incerteza para o método Ferro

Figura 34 – Gráfico de validação da incerteza para o método Fosfatos

Figura 35 – Gráfico de validação da incerteza para o método Nitratos

Figura 36 – Gráfico de validação da incerteza para o método Nitritos

Figura 37 – Gráfico de validação da incerteza para o método Oxidabilidade

Figura 38 – Gráfico de validação da incerteza para o método pH

Figura 39 - Gráfico de validação da incerteza para o método Potássio

Figura 40 - Gráfico de validação da incerteza para o método TOC

Figura 41 - Gráfico de validação da incerteza para o método SDT

Figura 42 - Gráfico de validação da incerteza para o método Sílica

Figura 43 - Gráfico de validação da incerteza para o método Sódio

Figura 44 - Gráfico de validação da incerteza para o método SST

Figura 45 - Gráfico de validação de incerteza para o método Sulfato

Índice de tabelas

Tabela 1- Valores paramétricos para águas de consumo Humano [3]
Tabela 2 – Características de desempenho dos métodos analíticos [3]
Tabela 3 - Quadro comparativo entre as diferentes abordagens para cálculo da incerteza
Tabela 4 - Equipamento utilizado no trabalho laboratorial
Tabela 5 - Material de vidro e respetiva incerteza utilizado no trabalho laboratorial
Tabela 6 - Solventes utilizados no trabalho laboratorial
Tabela 7 - Atualização documental
Tabela 8 - Valores de LQ máximos admissíveis
Tabela 9 - Indicação do número de algarismo significativo para cada método
Tabela 10 - Resultados experimentais para a curva de calibração do método pH
Tabela 11 – Comparação dos resultados do declive para o método pH
Tabela 12 – Resultados do estudo da precisão intermédia para o método pH
Tabela 13 – Resultados obtidos no estudo da repetibilidade para o método pH
Tabela 14 – Resultados experimentais da repetibilidade para o método Dureza Total
Tabela 15 – Resultados experimentais da precisão intermédia para o método Dureza Total
Tabela 16 – Resultados experimentais para a validação do LQ
Tabela 17 – Resultados experimentais da Dureza Total para avaliação da seletividade
Tabela 18 – Valores utilizados na avaliação da seletividade do método Dureza Total
Tabela 19 – Valores da Curva de Calibração para o método Ferro
Tabela 20 - Parâmetros estatísticos e limiares analíticos da curva de calibração do método Ferro
Tabela 21 - Resultados experimentais do método Ferro para avaliação da Gama de trabalho
Tabela 22 - Resultados experimentais do método Ferro para validação do LQ
Tabela 23 – Resultados experimentais do método Ferro para a avaliação da repetibilidade
Tabela 24 - Resultados experimentais do método Ferro para avaliação da precisão intermédia
Tabela 25 - Resultados experimentais do método Ferro para avaliação da recuperação
Tabela 26 - Resultados para o cálculo da veracidade (“Bias”) do parâmetro amónia pela ISO 11352
Tabela 27 – Valores de D_{rms} , $u(c_{ref})$ e u_b avaliados baseados na metodologia ISO 11352
Tabela 28 – CV para o PC analisados em condições de precisão intermédia
Tabela 29 - Resultados obtidos para os parâmetros estudados pela abordagem ISO 11352
Tabela 30 - Resultados para o cálculo da veracidade (“Bias”) do parâmetro amónia pela Nordtest
Tabela 31 - Valores de D_{rms} , $u(c_{ref})$ da metodologia Nordtest

Tabela 32 - Resultados experimentais pela abordagem Nordtest TR 537

Tabela 33 - Resultados para o cálculo da veracidade (“Bias”) do parâmetro amónia pela OGC007+EA4/16

Tabela 34 - Resultados experimentais pela abordagem OGC007+EA4/16

Capítulo 1- Introdução

1. Enquadramento

1.1. Águas do Porto - História

O sistema de distribuição de água à cidade do Porto é da responsabilidade da empresa Águas do Porto e é constituído por 8 reservatórios, a que correspondem uma capacidade total de armazenamento de 130.800 m³, e por uma rede de condutas de distribuição com 730 Km de comprimento, e por um conjunto de condutas adutoras cujo comprimento é de 46 Km [1].

A empresa Águas do Porto tem como objetivo prioritário assegurar a distribuição de água em sistema contínuo, a um caudal e pressão satisfatórios e que respeite os padrões de qualidade e fiabilidade a toda a população do concelho [1].

Na figura 1, apresenta-se o organigrama da organização interna da empresa Águas do Porto [2].

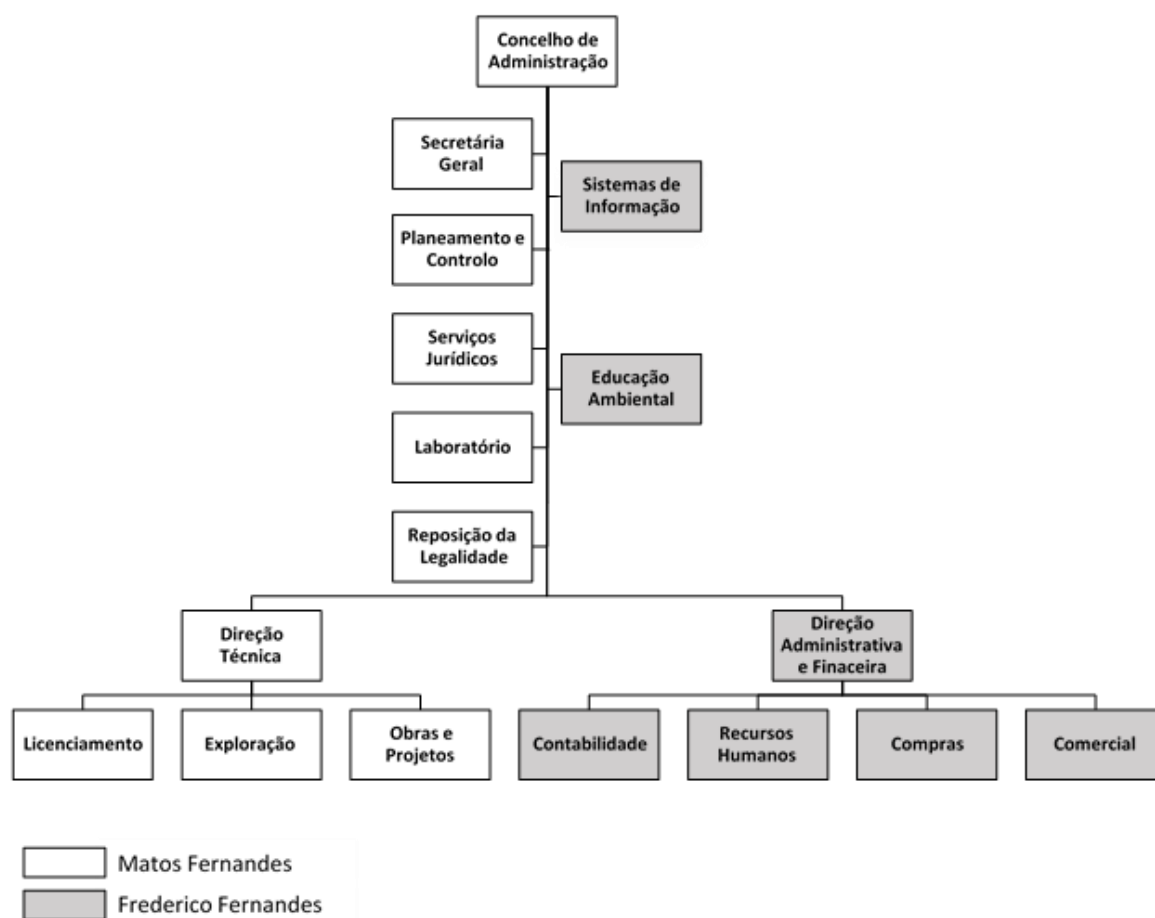


Figura 1- Organigrama da organização interna da empresa Águas do Porto [2]

1.2. Laboratório de Análises

Nos anos 40, foi criado o Laboratório de Análises, integrado na empresa das Águas do Porto e tem como objetivo principal o controlo da qualidade da água dos sistemas de abastecimento para consumo humano e dos sistemas de águas residuais. Neste laboratório são também executadas análises à águas de outras proveniências, como: águas balneares, no âmbito do projeto Bandeira Azul e também águas das ribeiras, no âmbito da requalificação das Ribeiras do concelho do Porto [1].

O laboratório em colaboração com a Autoridade de Saúde e a Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos (ERSAR) dá apoio aos consumidores através de execução de programas de controlo de qualidade na rede predial e de controlo operacional na rede pública [1]. O Laboratório de Análises das Águas do Porto obteve em 2000, o reconhecimento formal da sua competência para a realização de ensaios pelo Instituto Português de acreditação (IPAC) e deste modo garante com maior fiabilidade os resultados analíticos aos cidadãos que solicitam o reconhecimento da qualidade da água que consomem [1]. Assim, o Laboratório de Análises encontra-se acreditado de acordo com a Norma NP EN ISO/IEC 17025 (que será referida como ISO 17025), tendo-lhe sido atribuído o Certificado de Qualidade de Entidade Acreditada com o nº L0252 – 1, para águas de consumo, processo, naturais, balneares e residuais [2].

Este laboratório de consta da lista de laboratórios aptos no âmbito do Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto, emitida pela ERSAR [1,3].

1.3. Legislação

O Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano. Este decreto-lei tem como principal objetivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes da eventual contaminação da água e assegurar a disponibilização de água salubre, limpa e desejavelmente equilibrada na sua composição. Estabelece ainda os critérios de repartição da responsabilidade pela gestão de um sistema de abastecimento público de água para consumo humano, quando a mesma seja partilhada por duas ou mais entidades gestoras [3].

Este Decreto-Lei define como águas para consumo humano as seguintes categorias [3]:

1. Toda a água no seu estado original, ou após tratamento, destinada a ser bebida, a cozinhar, à preparação de alimentos ou outros fins domésticos, independentemente da sua origem e de ser fornecida a partir: de uma rede de distribuição; de um camião ou navio-cisterna; em garrafas ou outros recipientes, com ou sem fins comerciais.
2. Toda a água utilizada numa empresa da indústria alimentar para fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos ou substâncias destinadas ao consumo humano, assim como a utilizada na limpeza de superfícies, objetos e materiais que podem estar em contacto com os alimentos, exceto quando a utilização dessa água não afeta a salubridade do género alimentício na sua forma final [3].

1.4. Valores Paramétricos

Os valores paramétricos designados por valor máximo (VM) ou valor mínimo (Vm) são fixados para cada um dos parâmetros a controlar de acordo com a legislação em vigor. A água destinada ao consumo humano deve respeitar estes valores paramétricos, ou seja, os resultados analíticos não deverão ultrapassar os VM nem serem inferiores aos Vm [3].

Os valores paramétricos para a água destinada ao consumo humano fornecida por: redes de distribuição; fontanários não ligados à rede de distribuição, por pontos de entrega (local físico onde é feita a entrega de água para consumo humano, por uma entidade gestora a outra entidade gestora); camiões ou navios-cisterna, ou reservatórios não ligados à rede de distribuição, utilizada numa empresa da indústria alimentar ou posta à venda em garrafas ou outros recipientes, estão apresentados na Tabela 1 [3]:

Tabela 1- Valores paramétricos para águas de consumo Humano [3]

Parâmetro	Valor paramétrico	Unidade
Acrilamina	0,10	µg/L
Antimónio	5,0	µg/L
Arsénio	10	µg/L
Benzeno	1,0	µg/L
Benzo(a)pireno	0,010	µg/L
Boro	1,0	mg/L
Bromatos	10	µg/L
Cádmio	5,0	µg/L
Crómio	50	µg/L
Cobre	2,0	mg/L

Parâmetro	Valor paramétrico	Unidade
Cianetos	50	µg/L
1,2 dicloroetano	3,0	µg/L
Epicloridrina	0,10	µg/L
Fluoretos	1,5	mg/L
Chumbo	25	µg/L
Mercúrio	1	µg/L
Níquel	20	µg/L
Nitratos	50	mg/L
Nitritos	0,5	mg/L
Pesticida individual	0,10	µg/L
Pesticidas - total	0,50	µg/L
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP)	0,10	µg/L
Selênio	10	µg/L
Tetracloroeteno e tricloroetano	10	µg/L
Trihalometanos – total (THM)	100	µg/L
Cloreto de vinilo	0,50	µg/L
Alumínio	200	µg/L
Amônio	0,5	mg/L
Cálcio	-	mg/L
Cloretos	250	mg/L
Clostridium perfringens (incluindo esporos)	0	N/100 mL
Cor	20	mg/L
Condutividade	2500	µS/cm a 20°C
Dureza total	-	mg/L
pH	≥6,5 e ≤9	Unidade de pH
Ferro	200	µg/L
Magnésio	-	mg/L
Manganês	50	µg/L
Microcistinas – LR total	1	µg/L
Cheiro, a 25°C	3	Fator de diluição
Oxidabilidade	5	mg/L
Sulfatos	250	mg/L
Sódio	200	mg/L
Sabor, a 25°C	3	Fator de diluição
Número de colônias, a 22°C	Sem alteração anormal	N/mL
Número de colônias, a 37°C	Sem alteração anormal	N/mL
Bactérias coliformes	0	N/100 mL
Carbono orgânico total (COT)	Sem alteração anormal	mg/L
Turvação	4	UNT
α-total	0,5	Bq/L
β-total	1	Bq/L

Parâmetro	Valor paramétrico	Unidade
Trítio	100	Bq/L
Dose indicativa total	0,10	mSv/ano
Desinfetante residual	-	mg/L

No Decreto-Lei n.º 306/2007 estão especificados os parâmetros para os quais são definidas as características de desempenho dos métodos analíticos a utilizar [3].

Para os parâmetros da tabela 1, as características de desempenho dos métodos utilizados devem ser capazes pelo menos de medir concentrações iguais aos valores paramétricos como a exatidão, a precisão e os limites de deteção especificados [3]. Por exemplo, as especificações do método para avaliar o pH requerem que o valor paramétrico seja medido com a exatidão de 0,2 unidades de pH e de precisão de 0,2 unidades de pH [3]. Os valores estabelecidos estão apresentados na tabela 2 [3]:

Tabela 2 – Características de desempenho dos métodos analíticos [3]

Parâmetro	Exatidão (%)	Precisão (%)	Limite de Deteção (%)
Acrilamina	-	-	-
Alumínio	10	10	10
Amónio	10	10	10
Antimónio	25	25	25
Arsénio	10	10	10
Benzo(a)pireno	25	25	25
Benzeno	25	25	25
Boro	10	10	10
Bromatos	25	25	25
Cádmio	10	10	10
Cálcio	10	10	10
Cloretos	10	10	10
Crómio	10	10	10
Condutividade	10	10	10
Cobre	10	10	10
Cianetos	10	10	10
1,2 dicloroetano	25	25	10
Dureza Total	10	10	10
Epicloridrina	-	-	-
Ferro	10	10	10
Fluoretos	10	10	10

Parâmetro	Exatidão (%)	Precisão (%)	Limite de Detecção (%)
Chumbo	10	10	10
Magnésio	10	10	10
Manganês	10	10	10
Mercúrio	20	10	10
Níquel	10	10	10
Nitratos	10	10	10
Nitritos	10	10	10
Oxidabilidade	25	25	10
Pesticidas	25	25	25
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	25	25	25
Selênio	10	10	10
Sódio	10	10	10
Sulfatos	10	10	10
Tetracloroetano	25	25	10
Tricloroetano	25	25	10
Trihalometanos total	25	25	10
Cloreto de vinilo	-	-	-

1.5. Atividades desenvolvidas no Projeto Individual

O Projeto Individual, unidade curricular desenvolvida no último ano do Mestrado de Técnicas e Caracterização de Análise Química, tem como um dos seus objetivos aproximar os alunos do mercado de trabalho. Este Projeto Individual foi realizado no Laboratório de Análises das Águas do Porto com duração de 9 meses (Setembro de 2014 a Junho de 2015).

Durante este período desenvolveu-se três conjuntos de atividades no Departamento da Qualidade, nomeadamente:

1. Implementação de algumas melhorias no âmbito dos Requisitos de Gestão e Requisitos Técnicos à luz da norma de referência NP EN ISO/IEC 17025;
2. Validação de três métodos internos de ensaios efetuadas a águas destinadas a consumo humano;
3. Realização de um estudo comparativo sobre diferentes abordagens para cálculo de incertezas em ensaios químicos baseados em ensaios de aptidão (trabalho apresentado no Workshop da Relacre em 27 de Novembro de 2014).

2. Requisitos de Gestão e Requisitos Técnicos à luz da norma NP EN ISO/IEC 17025

2.1 A Acreditação

O processo de acreditação pode ser aplicado a várias entidades com atividades tão variadas como ensaios, calibrações, inspeção, certificação (de produtos, de SQ, de sistemas de gestão ambiental, de pessoal) e verificação ambiental [4].

Através da acreditação, um laboratório passa a ter um reconhecimento formal, por uma entidade acreditadora, neste caso o IPAC (Instituto Português da Qualidade), da competência do mesmo para realizar determinados ensaios. Este processo é totalmente voluntário e a metodologia e regras gerais estão descritas no regulamento IPAC DRC001 “Regulamento geral de Acreditação” e no regulamento IPAC DRC005 “Regulamento para a Acreditação de Laboratórios de Ensaio” [5 - 7].

O tema Acreditação surge nos anos 70 tendo sido desenvolvidas normas e guias com diretrizes e recomendações para ajudar as entidades a implementar um sistema de gestão da qualidade. As normas ISO 9000 (*International Organization for Standardization*) são as normas de gestão da qualidade mais usadas pelas empresas que produzem ou fornecem produtos ou serviços (tanto em Portugal como no resto do mundo) [5]. No que diz respeito aos laboratórios de ensaio e de calibração foi em 1978 que surge o primeiro guia a nível internacional ISO/IEC Guia 25. Este guia sofreu algumas reformulações devido a demonstrar-se incompleto apenas mencionando os requisitos técnicos. Na Europa, a norma EN 45001 especificava os requisitos para os laboratórios de ensaio e calibração [6]. Como estas normas demonstraram algumas falhas foram reformuladas e surge a nível internacional, a norma ISO/IEC 17025 publicada em 2000 e revista em Maio de 2005 [6].

Em Portugal, os requisitos a que devem obedecer um laboratório de ensaio ou calibração para ser acreditado estão patentes na norma NP EN ISO/IEC 17025 (que é uma tradução da norma citada anteriormente), revista em Dezembro 2005 [8, 9]. As entidades que cumprem os requisitos da norma também cumprirão os da norma ISO 9001 sendo que a norma ISO 17025 faz referência à ISO 9001:2000 [8, 9].

A ISO 17025 permite a existência de uma maior uniformização entre vários países, uma vez que, existem acordos de reconhecimento mútuo entre organismos autorizados para a acreditação, facilitando desta forma a troca de opiniões entre eles sendo uma mais-valia

económica [9].

2.2 O processo de acreditação

O processo de acreditação está dividido em três diferentes fases: candidatura, avaliação e decisão. A primeira fase consiste na formalização da candidatura através do preenchimento de um formulário específico, neste caso de laboratórios de ensaios, o formulário DIC 0006, pagamento da candidatura e envio dos seguintes documentos [10]:

- Comprovativo de pagamento da candidatura;
- Manual da qualidade (MQ);
- Documentação comprovativa da constituição legal da entidade;
- Procedimentos de Gestão da Qualidade caso estes não estejam incluídos no MQ;
- Matriz com os documentos do sistema de gestão e sua correlação com o referencial normativo aplicável;
- Organigrama nominal e quando aplicável organigrama da entidade legal onde o laboratório se insere (caso não esteja inserido do MQ);
- Lista de pessoal com indicações das funções desempenhadas e tipo de vínculos laborais;
- Currículo do responsável da qualidade e dos responsáveis técnicos;
- Exemplo de relatórios de ensaio emitidos;
- Registo da última revisão feita pela gestão;
- Relatórios das auditorias internas e respetivos plano de correções e ações corretivas;
- Procedimentos dos ensaios efetuados no laboratório;
- Resultados da validação de métodos de ensaio;
- Procedimento e cálculo de estimativa de incertezas;
- Resultados de ensaios interlaboratoriais e/ou auditorias de medição, em que tenha participado nos últimos 4 anos, e plano de participação para os próximos 4 anos (ciclo de acreditação);
- Lista de padrões e equipamentos de medição, entidades calibradoras e frequência da calibração;
- Quando aplicável, procedimentos de calibração interna, lista de padrões e/ou equipamentos e sua rastreabilidade, cálculos de incerteza e resultados de comparações

interlaboratoriais.

Na etapa de avaliação, a equipa avaliadora nomeada pelo IPAC analisa toda a documentação enviada. Seguidamente é realizada uma auditoria/avaliação ao local do qual é emitido um relatório explicando as conclusões e constatações da equipa avaliadora. Neste relatório constam as eventuais Não Conformidades (NC) e Oportunidades de Melhorias (OM) detetadas. O laboratório dispõe de um mês para enviar um Plano de Ações Corretivas (PAC) e enviar as evidências de implementação das ações propostas no prazo definido pelo IPAC (um mês para as NC's maiores e três meses para as NC's menores) [8, 9, 11].

Na última fase correspondente ao anúncio da decisão por parte do IPAC, a entidade passa a estar acreditada para determinados métodos de ensaio e calibração, caso a decisão do IPAC seja favorável. O IPAC elabora um certificado de Acreditação e um anexo técnico, expondo os ensaios e produtos para os quais o laboratório está acreditado [8, 9, 11].

Qualquer entidade acreditada que demonstre falta de conformidade com as metodologias IPAC e requisitos de acreditação, pode ser objeto das seguintes ações [8, 9, 11]:

- Advertência;
- Suspensão;
- Anulação.

2.3 Requisitos da norma NP EN ISO/IEC 17025

A norma portuguesa NP EN ISO/IEC 17025:2005 subdivide-se em dois grandes tipos de requisitos os de Gestão e os Técnicos [8, 9]. Estes requisitos estabelecem diferentes diretrizes para os laboratórios de ensaio e calibração que serão expostos seguidamente. O código associado a cada tópico corresponde à numeração existente na norma sendo que aos requisitos de Gestão correspondem os pontos 4 enquanto que os requisitos técnicos estão assinalados com 5 [8, 9].

- Organização (requisito 4.1)

- ✓ O laboratório tem de ter documento comprovativo de personalidade jurídica própria e a sua referência no MQ;
- ✓ O laboratório tem que demonstrar a sua organização desde o local onde o laboratório está inserido na empresa (através de organigrama), as responsabilidades de cada funcionário do laboratório assim como a supervisão do resultados e do pessoal que realiza os ensaios;
- ✓ Além disso, as atividades realizadas no laboratório devem satisfazer as necessidades

de todas as entidades envolvidas (clientes, IPAC) e também garantir o pessoal e os órgãos de gestão estão livres de pressões internas e externas.

- Sistema da Qualidade (requisito 4.2)

- ✓ O SQ é descrito numa estrutura documental hierarquizada de acordo com a figura 2.

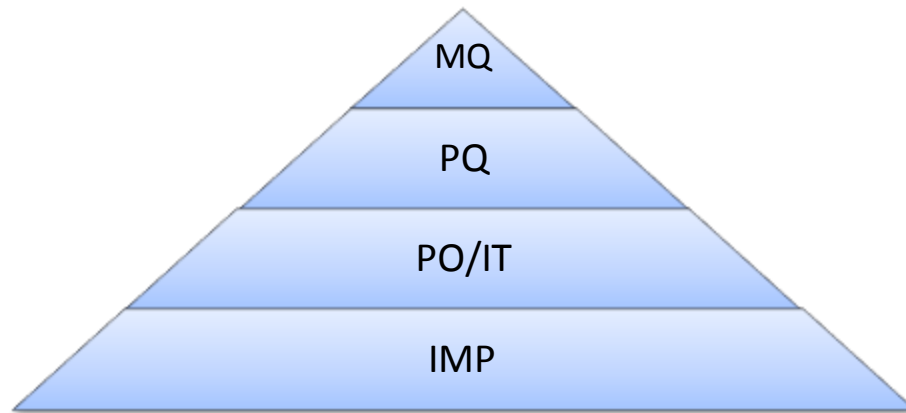


Figura 2 – Estrutura documental hierarquizada para o SQ [9]

Legenda: MQ – Manual da Qualidade, PQ – Procedimento da Qualidade; PO – Procedimentos Operativos, IT – Instruções de Trabalho, IMP – Impressos

- ✓ O laboratório tem que possuir um MQ onde devem ser descritos todos os aspetos importantes que visam o bom funcionamento do Sistema de Gestão (SG);
- ✓ Para o bom funcionamento do SQ o laboratório deve definir objetivos da qualidade e revê-los anualmente e definir a política da qualidade onde estão evidenciados os compromissos relativos às boas práticas profissionais e à qualidade dos resultados.

- Controlo dos Documentos (requisito 4.3)

- ✓ O laboratório deve ter um controlo da documentação e definir todos os procedimentos para criar, modificar, eliminar os mesmos.

- Análise de Consultas, Propostas e Contratos (requisito 4.4)

- ✓ Devem existir procedimentos relativos à análise de consultas, propostas e contratos que asseguram que quer os recursos do laboratório quer os métodos de ensaio são adequados e visam satisfazer os requisitos dos clientes.

- Subcontratação de Ensaios e Calibração (requisito 4.5)

- ✓ Quando o laboratório subcontrata outra entidade para realizar algum ensaio deve assegurar que a entidade demonstra competência e o cliente deve ser informado para

aprovar a subcontratação.

– Aquisição de Produtos e Serviços (requisito 4.6)

- ✓ O laboratório ao requerer produtos deve ter um procedimento para avaliar os fornecedores (lista de fornecedores qualificados) e sempre que o material influencia a qualidade dos resultados deve ser inspecionados.

– Serviço ao Cliente (requisito 4.7)

- ✓ O laboratório deve informar e esclarecer o cliente de qualquer anomalia no contrato;
- ✓ Deve possibilitar o acesso aos clientes para presenciar os ensaios;
- ✓ O laboratório deve efetuar um inquérito aos clientes de maneira a melhorar o seu Sistema de Gestão;
- ✓ Esclarecer os pedidos com o cliente.

– Reclamações (requisito 4.8)

- ✓ Deve existir procedimentos e registos do tratamento de reclamações e sempre que se detetam não conformidade associadas as mesmas devem ser implementadas ações corretivas.

– Trabalhos não-conformes (requisito 4.9)

- ✓ Sempre que existe um trabalho não-conforme deve ser avaliado e se necessário desencadeadas ações corretivas.

– Melhorias (requisito 4.10)

- ✓ O laboratório deve ter implementados procedimentos que visam a melhoria contínua, nomeadamente a Política da Qualidade, a revisão pela gestão, as auditorias, os objetivos, a comunicação, as ações preventivas e corretivas, etc.

– Ações corretivas (requisito 4.11)

- ✓ Deve existir procedimentos incluindo responsabilidade pelo desencadear de ações corretivas onde constem a atribuição das responsabilidades, e a investigação das causas da não-conformidade.
- ✓ Todas as ações corretivas devem ser avaliadas no que diz respeito a sua eficácia, caso necessário devem ser desencadeadas auditorias complementares

– Ações preventivas (requisito 4.12)

- ✓ Deve ser definida a metodologia de deteção de necessidades de ações preventivas que incluem a implementação, acompanhamento e verificação da eficácia das ações

preventivas.

– Controlo de Registos (requisito 4.13)

- ✓ Os registos devem estar protegidos em formato eletrónico e devem incluir todos os casos relevantes a cada ensaio;
- ✓ Qualquer alteração nos mesmos deve ser identificada e o registo original ser mantido.
- ✓ Estes devem ser guardados em local que garanta a sua preservação e confidencialidade.

– Auditorias Internas (requisito 4.14)

- ✓ As auditorias devem ser realizadas a todos os sectores pelo menos anualmente por auditores qualificados e independente das áreas auditadas.

– Revisão pela Gestão (requisito 4.15)

- ✓ As revisões pela Gestão devem ser feitas periodicamente e guardados todos os registos das mesmas. Estas revisões visam a melhoria contínua do SQ.

– Pessoal (requisito 5.2)

- ✓ O pessoal deve ser qualificado para as funções que é contratado e devem ser definidas as responsabilidades individuais ou por função / posto de trabalho;
- ✓ Deve ser dada formação ao pessoal através de um levantamento das suas necessidades de formação e posteriormente avaliada a sua eficácia.

– Instalações e Condições Ambientais (requisito 5.3)

- ✓ As instalações devem ser adequadas para a correta realização dos ensaios. O laboratório deve assegurar as condições necessárias de higiene e segurança para a realização das mesmas. Quando não forem conseguidas os ensaios devem ser suspensos.

– Métodos de ensaio e Validação de Métodos (requisito 5.4)

- ✓ O laboratório deve utilizar métodos e procedimentos adequados para a realização dos ensaios dentro do seu âmbito de atividade e que satisfaçam as necessidades do cliente;
- ✓ Todos os ensaios devem ser realizados por pessoal qualificado, devidamente validados (validação adequada às exigências do ensaio do método e cliente) e calculada a respetiva incerteza do método de ensaio.

- Equipamento (inclui software) (requisito 5.5)

- ✓ O laboratório deve dispor de equipamentos adequados à correta realização dos ensaios para isso estes devem ser manuseados por pessoal autorizados e com a devida manutenção por entidades competentes (calibrações, estudos de perfil, etc);
- ✓ O equipamento deve ser controlado pelo laboratório (fichas do equipamento, identificação, instruções, controlo de dados, etc).

– Rastreabilidade das medições (requisito 5.6)

- ✓ O laboratório deve utilizar materiais de referência (MR), rastreáveis a materiais de referência certificados (MRC's) e devem ser feitas verificações intermédias para manutenção da confiança no estado de calibração dos padrões de referência, primários, de trabalho e de transferência;

– Amostragem (requisito 5.7)

- ✓ Deve existir planos e procedimentos de amostragem e também procedimentos para registo de amostragem (processo, local, pessoal, condições).

– Manuseamento dos Itens a Ensaiar (requisito 5.8)

- ✓ Deve existir procedimentos, instalações e condições adequadas para transporte, receção, identificação, circulação, manuseamento, eliminação, proteção e destino das amostras;
- ✓ Qualquer desvio às condições normais devem ser registadas.

– Garantia da Qualidade dos Resultados de Ensaio (requisito 5.9)

- ✓ O laboratório deve adotar meios que visam garantir a qualidade dos resultados (MRC, padrões de controlo de qualidade, duplicados, brancos, etc).

– Apresentação de Resultados (requisito 5.10)

- ✓ Os resultados devem ser corretamente apresentados do ponto de vista técnico;
- ✓ O formato do relatório deve incluir cada tipo de ensaios e minimizar a possibilidade de incompreensão ou uso incorreto.

2.4 Manual da Qualidade do Laboratório de Análises das Águas do Porto

O Laboratório de Análises das Águas do Porto para referir os meios adotados, em conformidade com a norma ISO 17025, necessários para assegurar a qualidade prestada criou um Manual da Qualidade (MQ). Nele referem-se todos os procedimentos de organização e de execução do conjunto de ações correspondentes ao Sistema de Gestão da Qualidade [2].

Seguidamente estão descritos alguns aspetos relevantes deste MQ que serão importantes no desenvolvimento deste trabalho [2]. No MQ está descrito a estrutura organizacional provida de pessoal com qualificações adequadas, que permite manter a qualidade do laboratório [2]. A estrutura do laboratório está descrito na figura 3 [2].

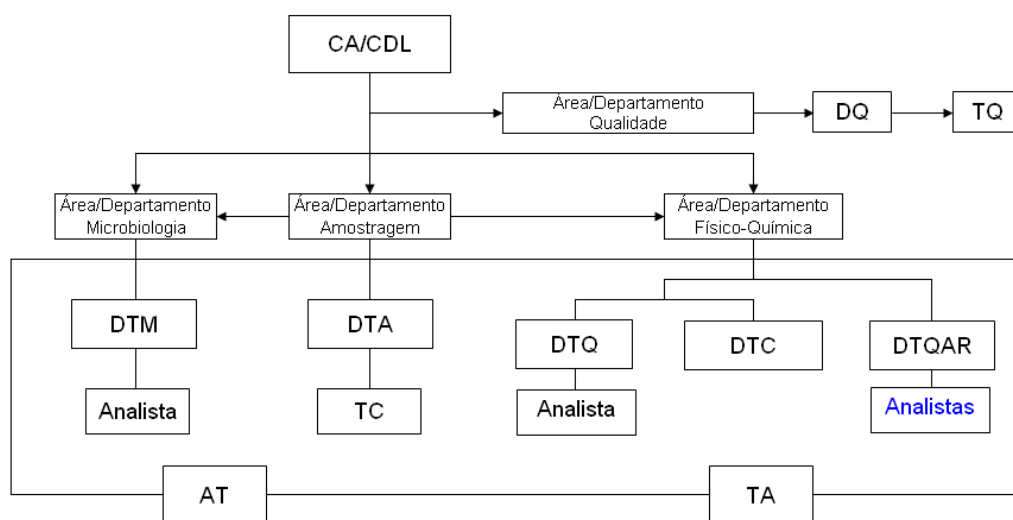


Figura 3 – Organograma da estrutura do laboratório Águas do Porto [2]

Legenda: CA – Conselho de Administração; CDL – Responsável pelo Laboratório; DQ – Diretor da Qualidade; TQ – Técnico da Qualidade; AT – Auxiliares Técnicos; TA – Técnico Administrativo; TC – Técnicos de Colheitas; DTM – Diretor Técnico de Microbiologia; DTA – Diretor Técnico de Amostragem; DTC – Diretor Técnico de Cromatografia; DTQ – Diretor Técnico de Química – Águas de Consumo, Naturais e de Processo; DTQAR – Diretor Técnico de Química - Águas Residuais.

Outro aspeto importante no Sistema de Gestão é o controlo documental. Na figura 4 está representada a organização hierárquica dos documentos do Laboratório de Análises das Águas do Porto [2].

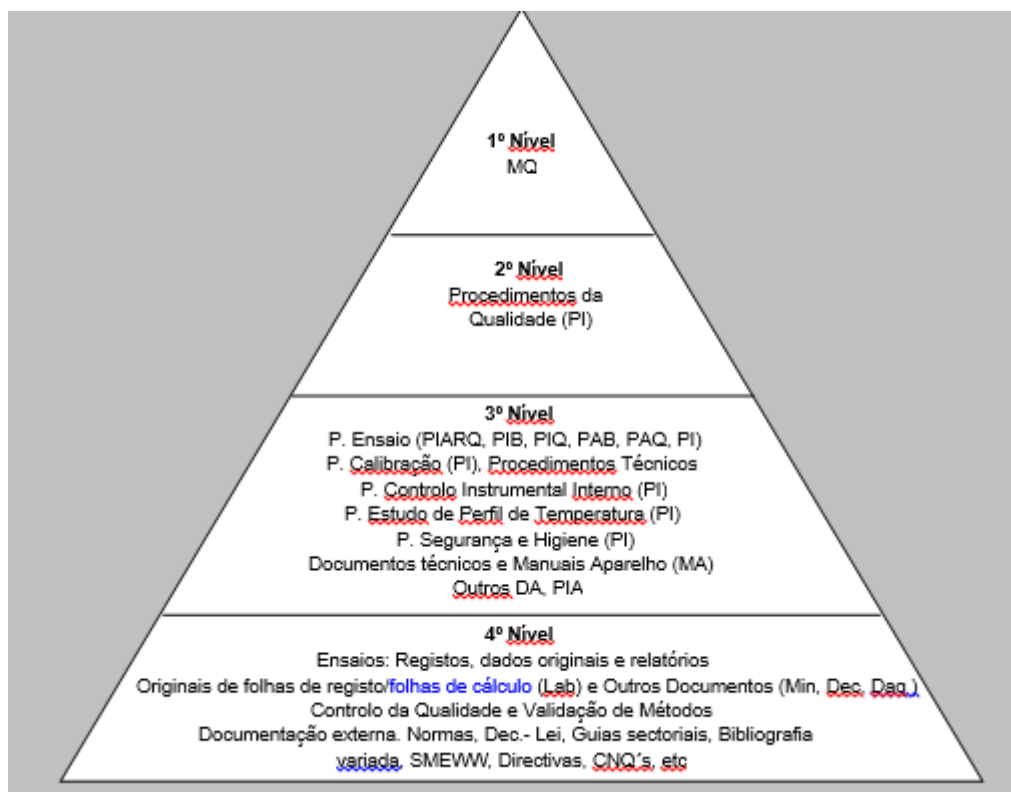


Figura 4 – Organização da documentação interna do Laboratório [2]

Legenda: P. – Procedimentos; PI - Procedimentos internos do departamento da qualidade; PIB - Procedimentos internos do departamento de microbiologia; PIA - Procedimentos internos auxiliares; PAB - Procedimentos auxiliares do departamento de microbiologia; PIARQ - Procedimentos internos do departamento de físico-química - águas residuais; PIQ - Procedimentos internos do departamento de físico-química - águas de consumo, naturais e de processo; PAQ - Procedimentos auxiliares do departamento de físico-química - águas de consumo, naturais e de processo; DA - Documentos auxiliares dos procedimentos; Daq - Documentos auxiliares da qualidade; Dec – Declarações; Lab - Folhas de registo; Min – Minutas.

Na figura 5, apresenta-se a estrutura das folhas que compõem os documentos do laboratório [2]:

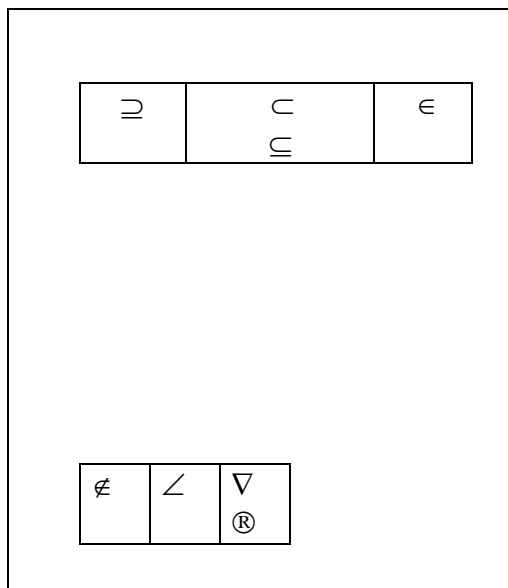


Figura 5 – Estrutura das folhas dos documentos do laboratório [2]

Legenda: ≧ Logótipo da entidade com a denominação da entidade; ⊂ Designação do documento; ⊆ Designação do Laboratório; ∈ N.º de edição, n.º de revisão e n.º da página parcial / total do capítulo; ≠ Rubrica de quem elabora; ∠ Rubrica de quem faz a revisão; ∇ Rubrica de quem aprova; ® Data de aprovação.

3. Validação de Métodos de Ensaio

A validação de métodos de ensaio tem como finalidade demonstrar que o método, nas condições em que é praticado, tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida [12].

Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações suscetíveis a acumulação de erros sistemáticos e/ou aleatórios, que pode assim, alterar de forma significativa o valor do resultado final [12, 13]. Cabe ao Laboratório prover-se de meios e critérios que permitam demonstrar, através da validação, que os métodos internos de ensaio executados conduzem a resultados credíveis e adequados à qualidade pretendida [12]. A seleção das ferramentas de validação é feita com base na aplicabilidade de cada método, no tipo de método e na qualidade pretendida para os resultados.

Recomenda-se que a validação de métodos seja adaptada a cada caso, sendo progressivamente exigente e exaustiva, isto é, apresenta um grau de validação superior, para os casos sucessivamente indicados [14]:

1. Método normalizado;
2. Uma modificação menor da técnica, equipamento, produto a ensaiar relativamente a um norma ou documento normalizado existente. Neste caso as alterações não originam dúvidas sobre a equivalência técnica de resultados;
3. Uma modificação maior da técnica, equipamento, produto a ensaiar relativamente a um norma ou documento normalizado existente. Neste caso as alterações não originam dúvidas sobre a equivalência técnica de resultados;
4. Método baseado em técnicas de ensaio conhecidas onde a aplicação do método de ensaio venha descrito em literatura científica;
5. Método baseado em técnicas de ensaios conhecidas onde a aplicação do método de ensaios não venha descrito em literatura científica;
6. Método baseado em técnicas ou princípios de ensaio inovadores, não descritos na literatura científica.

A classificação dos métodos está apresentada no fluxograma de identificação de Documentos Normativos, apresentado na figura 6 [6].

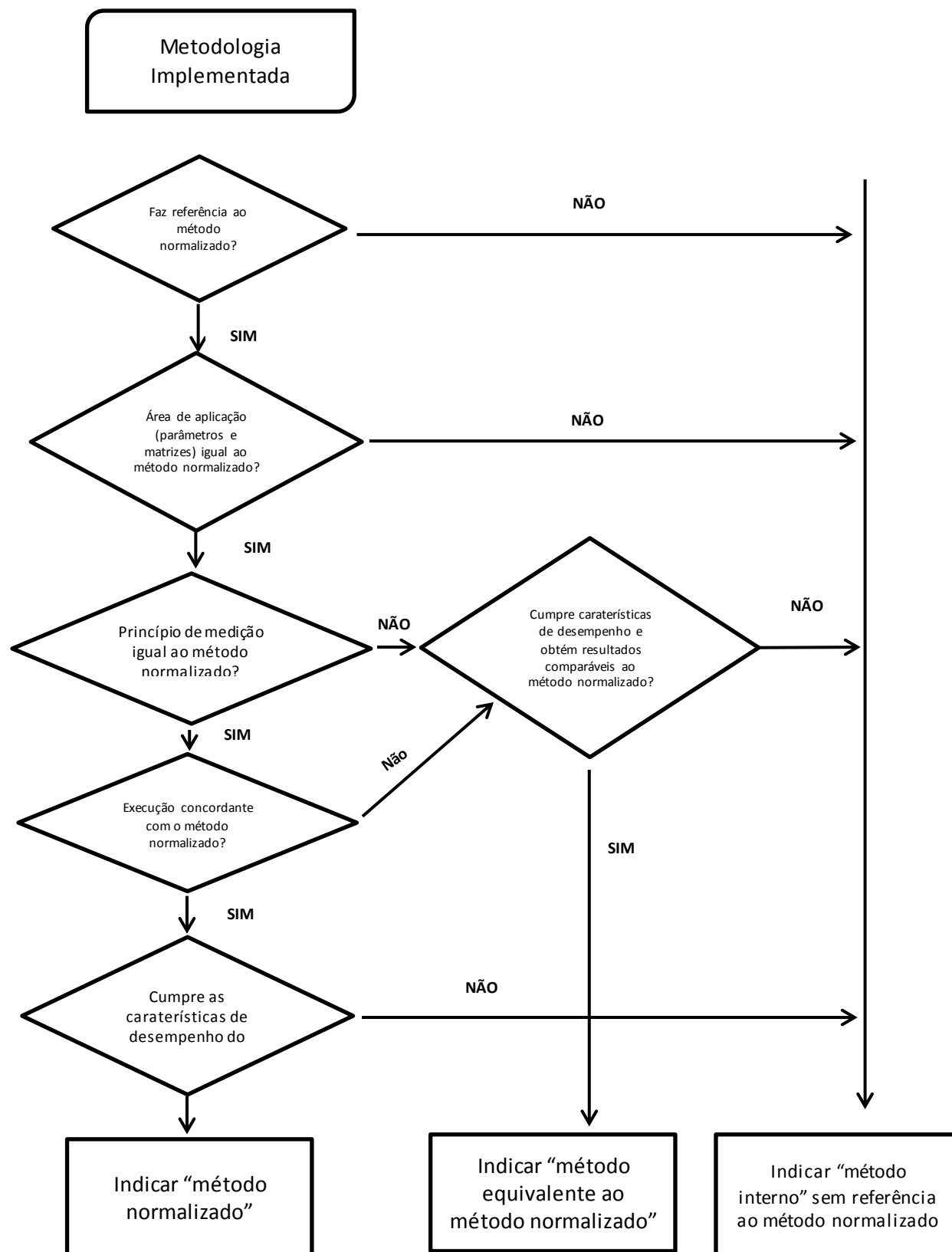


Figura 6 – Fluxograma de identificação de documentação normativa [6]

No Laboratório de Análises das Águas do Porto os principais parâmetros utilizados para a validação dos métodos de ensaio são [13 - 15]:

- Avaliação da linearidade e gama de trabalho das curvas de calibração;
- Ensaio de precisão intermédia;
- Ensaio de repetibilidade;
- Estudos de Exatidão/Veracidade (Justeza) do método analítico, através de Ensaio interlaboratoriais (principalmente ensaios de aptidão);
- Estudos de Exatidão/Veracidade (Justeza) do método analítico, através do cruzamento de métodos / técnicas comparativas do método;
- Estudos de Exatidão/Veracidade (Justeza) do método analítico, através de ensaios com matérias de referência certificados (MRC);
- Estudo dos Limites Analíticos (quando aplicável);
- Estudo de validação experimental do Limite de Quantificação;
- Seletividade e especificidade do método analítico;
- Sensibilidade do método analítico;
- Incerteza de medição;
- Robustez do método de ensaio (apenas para métodos de ensaio totalmente inovadores e desenvolvidos pelo laboratório).

3.1 Gama de trabalho

Quando se utiliza um método em que é necessário estabelecer uma curva de calibração, pode-se avaliar a gama de trabalho pelo teste de homogeneidade de variâncias. Recomenda-se a norma ISO 8466-1 para modelos polinómios de 1º grau e 8466-2 para modelos polinómios de 2º grau.

De acordo com a ISO 8466-1, no teste de homogeneidade de variâncias é necessário efetuar 10 réplicas independentes do primeiro e último padrão da curva de calibração [12, 13, 16 - 18]. É recomendado dez pontos de calibração, não devendo ser em número inferior a cinco, distribuindo-se de igual modo pela gama de concentrações. Seguidamente determinam-se as variâncias associadas ao primeiro e último padrão (S^2_1 e S^2_{10}) de acordo com as expressões 1 e 2:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y})^2}{n_i - 1} \quad (1)$$

Sendo:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (2)$$

Para $i=1$ e $i=10$, em que i é o número do padrão e j o número de repetição efetuada para cada padrão.

As variâncias são testadas para examinar se existem diferenças significativas entre elas, nos limites da gama de trabalho efetuando o cálculo do valor teste PG recorrendo às expressões 3 ou 4 [12, 13]:

$$PG = \frac{S_{10}^2}{S_1^2} \quad (3)$$

$$PG = \frac{S_1^2}{S_{10}^2} \quad (4)$$

de modo que PG é sempre superior à 1.

Compara-se o valor de PG com o valor tabelado da distribuição F de Snedecor/Fisher (*two-tailed*), para $n-1$ graus de liberdade [12, 13]. Se PG for menor ou igual à F, conclui-se que as diferenças de variâncias não são significativas e a gama de trabalho é aceite. No caso de PG ser superior à F, as diferenças de variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida.

3.2 Linearidade

A linearidade de um método analítico corresponde à zona em que a resposta varia linearmente com a concentração do analito. Deve-se analisar no mínimo 5 padrões, constrói-se uma curva de calibração e analisa-se o coeficiente de correlação [12, 13].

Para avaliar a linearidade pode-se recorrer a visualização gráfica e a análise do coeficiente de correlação. Este teste deve ser bem interpretado e deverá pelo menos realizar 5 curvas de calibração. Ou então poderá de uma forma mais rigorosa seguir o teste estatístico descritivo na ISO 8466, parte 1 e 2 [12, 13, 17, 18].

3.3 Limiares Analíticos

O limite de deteção (LD) é o teor mínimo a partir do qual é possível detetar a presença do analito com uma certeza estatística razoável. O LD caracteriza a zona do analito que distingue a amostra do branco [12, 13, 19].

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração medida a partir da qual é possível a quantificação do analito, com uma determinada veracidade (“Bias”) e precisão.

Para avaliar o LD e LQ recorre-se preferencialmente às expressões 5 e 6 [12, 13, 19]:

$$LD = X_0 + 3,3 s_0 \quad (5)$$

$$LQ = X_0 + 10 S_0 \quad (6)$$

em que X_0 corresponde à média de pelo menos 10 brancos e S_0 o desvio padrão dos brancos analisados.

Os LD e LQ podem ser estimados recorrendo a uma curva de calibração de acordo com as expressões 7 e 8, respetivamente [12, 13, 19]:

$$LD = \frac{3,3 \cdot S_{y/x}}{b} \quad (7)$$

$$LQ = \frac{10 \cdot S_{y/x}}{b} \quad (8)$$

em que $S_{Y/X}$ representa o desvio padrão residual da curva de calibração e b o declive.

O LQ, após ser determinado, tem de ser sempre validado experimentalmente, em condições de precisão intermédia, através da análise do padrão de concentração junto/próximo do LQ, no mínimo 10 réplicas. Em seguida calcula-se o CV (coeficiente de variação) e o ER (Erro relativo – “Bias”) pelas expressões 9 e 10 respetivamente.

$$CV (\%) = \frac{s}{x} \times 100 \quad (9)$$

$$ER (\%) = \frac{V_{Exp} - V_{Teórico}}{V_{Teórico}} \times 100 \quad (10)$$

Caso estes valores sejam inferiores ou iguais à incerteza do método de ensaio (para o mesmo nível de confiança) este valor de concentração pode ser considerado como LQ do método. No caso de não ter estimada a incerteza, pode ser tomado um critério de 10% de coeficiente de variação e erro relativo como máximo aceitável para este limite. O valor de LQ não deverá exceder $\frac{3}{10}$ do valor paramétrico de lei [13].

Para efeitos de validação de métodos de ensaio, existe uma relação entre o limite de quantificação e o limite de deteção do método de ensaio, e que é dado pela expressão 11 [16]:

$$LQ = 3 \cdot LD \quad (11)$$

3.4. Seletividade/Especificidade

A seletividade/Especificidade é a capacidade de um método em distinguir o analito de uma mistura complexa sem interferência dos outros componentes. Diz-se que um método é específico quando permite discriminar o analito relativamente a outras substâncias presentes na amostra a analisar, isto é, quando dá garantias que o sinal medido provém apenas do analito. Para isso, é necessário avaliar a possível interferência de outras substâncias provenientes na amostra, utilizando uma amostra complexa [12, 13].

Para avaliar esta componente pode-se realizar “n” ensaios de recuperação em amostras com matriz real, em condições de precisão intermédia, variando-se apenas as concentrações do analito em proporções bem conhecidas e ao longo de toda a gama de trabalho [12, 13].

A taxa de recuperação em ensaios de recuperação de amostras com matriz real (LFM), é determinada a partir da expressão 12:

$$LFM(\%) = \frac{[AF \times f - A] \times 100}{Pa} \quad (12)$$

em que AF é o resultado da amostra fortificada; f o fator de correção da diluição da fortificação da amostra; A o resultado da amostra sem fortificação e Pa a concentração do padrão adicionado para fortificação da amostra.

O método analítico considera-se específico/seletivo quando na prática se verifica taxas de recuperação próximas de 100 %. O êxito das taxas de recuperação depende do tipo de metodologia praticada, ou seja, para alguns métodos são admitidos intervalos de recuperação mais alargados devido as próprias características do método, para outros não podem ser tolerados grandes intervalos. Cabe a cada laboratório estabelecer critérios de aceitação relativos baseados em dados credíveis [12, 13].

3.5 Exatidão

A exatidão é o termo geral qualitativo que define o grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro. Na prática, quando aplicado a um conjunto de dados a exatidão envolve a combinação de efeitos aleatórios e efeitos sistemáticos isto é, combina respetivamente a precisão e a veracidade [20].

3.5.1 Precisão (Reprodutibilidade, Precisão intermédia e Repetibilidade)

A precisão é o termo geral que pretende avaliar a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre a mesma amostra ou padrão [12, 13, 21 - 23].

Existe duas medidas extremas para avaliar esta dispersão designadas por repetibilidade e reprodutibilidade. A reprodutibilidade é o patamar de precisão com maior dispersão e é normalmente obtida através de ensaios interlaboratoriais ou outros mas em condições específicas. Por outro lado, a repetibilidade é o patamar de menor dispersão, dado que as condições de repetibilidade são o mais homogéneas possíveis, isto é, têm por base mesmo analista, mesmo equipamento, curtos espaços de tempo, mesmas condições ambientais, etc.. Entre estas duas medidas extremas de precisão existe uma situação intermédia que se designa por precisão intermédia ou reprodutibilidade intralaboratorial (que implica uma ou mais modificações nas condições do ensaio e normalmente representa um estudo ao longo do tempo). Para avaliar estes parâmetros são efetuados pelos menos 8 a 10 réplicas da amostra (em condições especificadas) e em seguida calcula-se o CV e o ER pelas expressões 9 e 10, respetivamente. Caso estes valores sejam inferiores ou iguais à incerteza do método de ensaio (para o mesmo nível de confiança) considera-se os valores satisfatórios [12, 13, 19, 21, 22].

3.5.2 Veracidade

A veracidade do método, normalmente designada por “Bias” é testada prioritariamente das seguintes formas [12, 13]:

- Ensaios interlaboratoriais, quando disponíveis;
- Realização de um estudo de veracidade “Bias” por análise de MRC’s;
- Testes comparativos/cruzamento de métodos, através de técnica de correlação linear (mais utilizado) ou teste-t de médias ou ainda através de teste-t de amostras emparelhadas.
- Ensaios de recuperação que também podem facultar alguma informação.

3.6 Sensibilidade

A sensibilidade demonstra a capacidade de um método e/ou equipamento detetar pequenas variações de concentração do analito [12, 13]. Pode ser definido como o quociente entre o acréscimo do valor lido (ΔL) e a variação da concentração (ΔC) correspondente aquele acréscimo, de acordo com a expressão 13 [12, 13].

$$sensibilidade = \frac{\Delta L}{\Delta C} \quad (13)$$

Este conceito de sensibilidade (magnitude do sinal) não deve ser confundido com o limite de deteção do sinal (capacidade de resolução do sinal). A sensibilidade é definida como sendo a derivada de 1ª ordem da curva de calibração nessa zona de concentração [12, 13].

3.7 Robustez

Um método diz-se robusto quando fornece resultados constantes mediante pequenas variações das condições experimentais, isto é, quando se revela praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando este está a ser executado [12, 13].

Uma das formas de determinar a robustez de um método consiste na aplicação do teste de Youden. Este teste para além de avaliar a robustez permite também seriar cada um dos fatores de influência e analisar as variações nos resultados finais. É importante referir que quanto maior a robustez de um método maior a sua confiança relativamente a sua precisão [12, 13].

3.8 Incerteza

Este parâmetro caracteriza a dispersão dos valores da grandeza que são atribuídos à mesuranda (medição) a partir de informações analíticas [24, 25]. Habitualmente, esta é expressa sob a forma de incerteza expandida, a um nível de confiança aproximadamente de 95%. Esta incerteza da medição normalmente inclui componentes de efeitos aleatórios e sistemáticos [24,25,26].

O cálculo da incerteza para os métodos de ensaio poderá ser efetuado por diferentes abordagens sendo as mais comuns [24 - 27]:

- Abordagem passo-a-passo (abordagem sub-analítica);
- Abordagem baseada em dados de controlo da qualidade (abordagem supra-analítica);
- Abordagem baseada em dados de ensaios interlaboratoriais (supra-laboratorial).

Os laboratórios poderão usar qualquer abordagem referida anteriormente ou até outra desde que demonstrem que as mesmas são tecnicamente válidas e aplicáveis ao método em estudo. A escolha da metodologia de cálculo será de acordo a informação e recursos disponíveis no próprio laboratório e também da qualidade da estimativa de incerteza requerida relativamente

ao objeto de ensaio. Na secção 4 encontra-se explicado detalhadamente a forma de cálculo deste parâmetro para o Laboratório de Análises das Águas do Porto [24 - 27].

3.9 Cartas de Controlo

As cartas de controlo são uma ferramenta imprescindível no Laboratório de Análises das Águas do Porto para proceder ao controlo interno dos vários métodos de ensaio. Estas permitem detetar situações anormais que podem ocorrer durante a execução dos mesmos. Têm bastante utilidade para controlar: equipamentos automáticos, a precisão e exatidão da técnica, a validação das calibrações e as operações inerentes a execução do método de ensaio [28 - 30].

A escolha do tipo de carta de controlo nos laboratórios depende de diferentes fatores como o método de ensaio, a existência ou falta de padrões, a existência ou não de MRC's, podendo ser seleccionadas [28 - 31]:

- ***Cartas de médias ou de indivíduos*** que caracterizam ao longo do tempo um determinado parâmetro ou média em função do teor;
- ***Cartas de Amplitudes ou Amplitudes móveis*** que representam ao longo do tempo a diferença de valores entre vários ensaios repetidos do mesmo material ou de diferentes materiais ao longo de uma gama de trabalho.

Os procedimentos utilizados no laboratório para traçar as cartas de controlo baseados na ISO 7870 parte 2, encontram-se apresentados sob a forma de fluxogramas nas figuras 7 e 8.

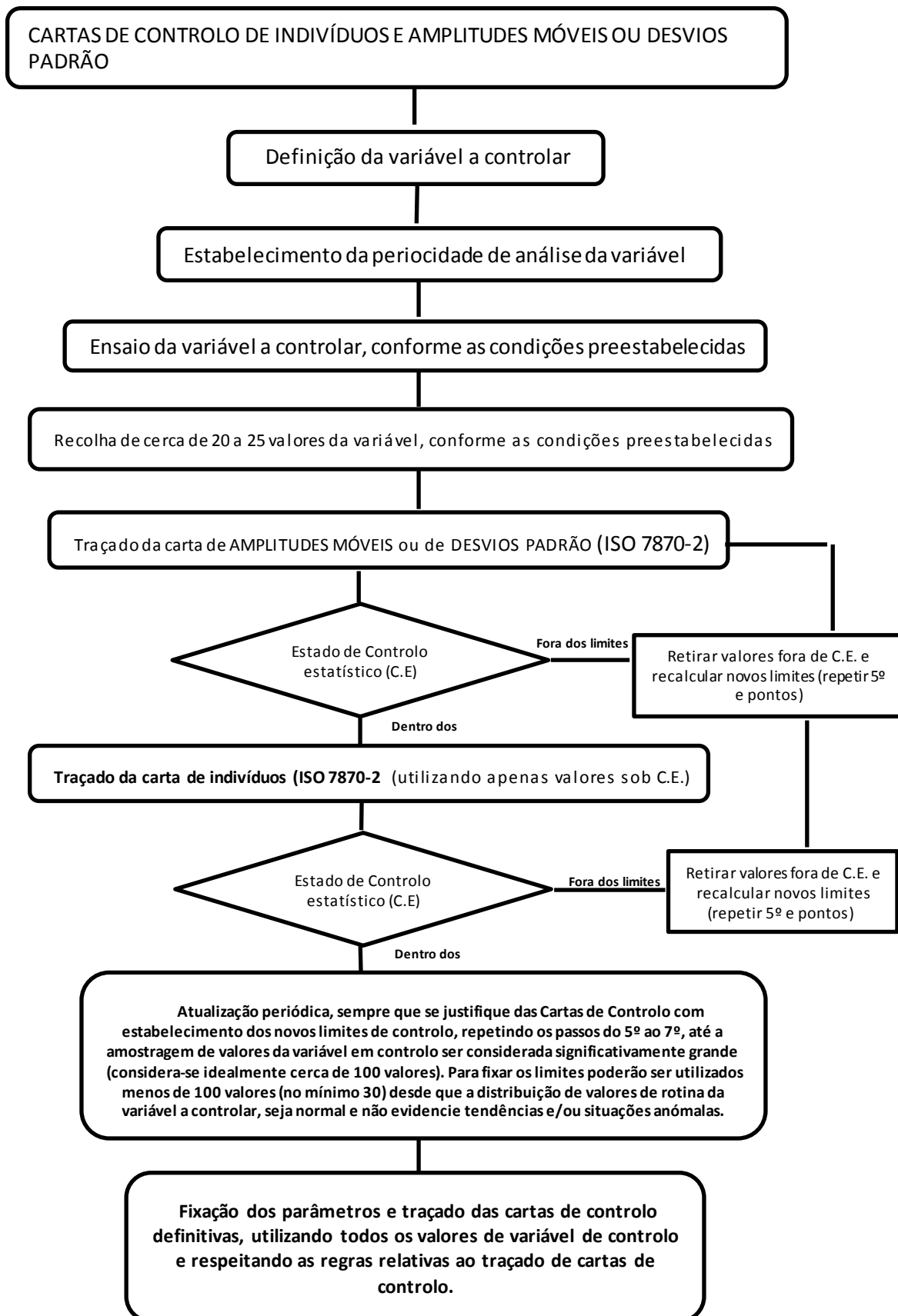


Figura 7 – Procedimento para traçar cartas de controlo [31]

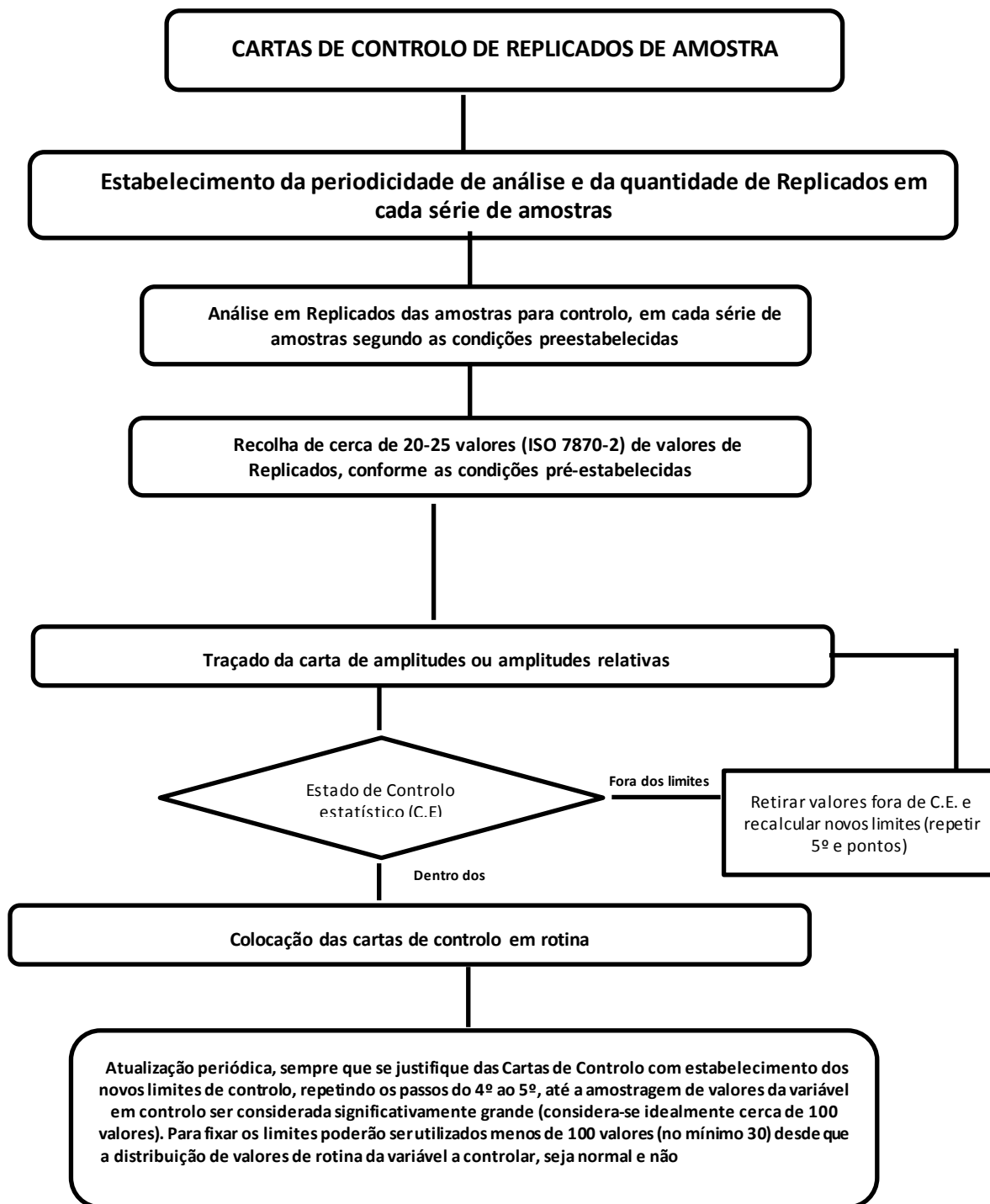


Figura 8 - Procedimentos para traçar cartas de controlo para replicados de amostras [31]

4. Estudo comparativo para cálculo de incertezas

Como já referido anteriormente, a abordagem utilizada para cálculo de incertezas é decidida por cada laboratório. Na figura 9 está apresentado um esquema que considera as várias abordagens para o cálculo de incertezas [32].

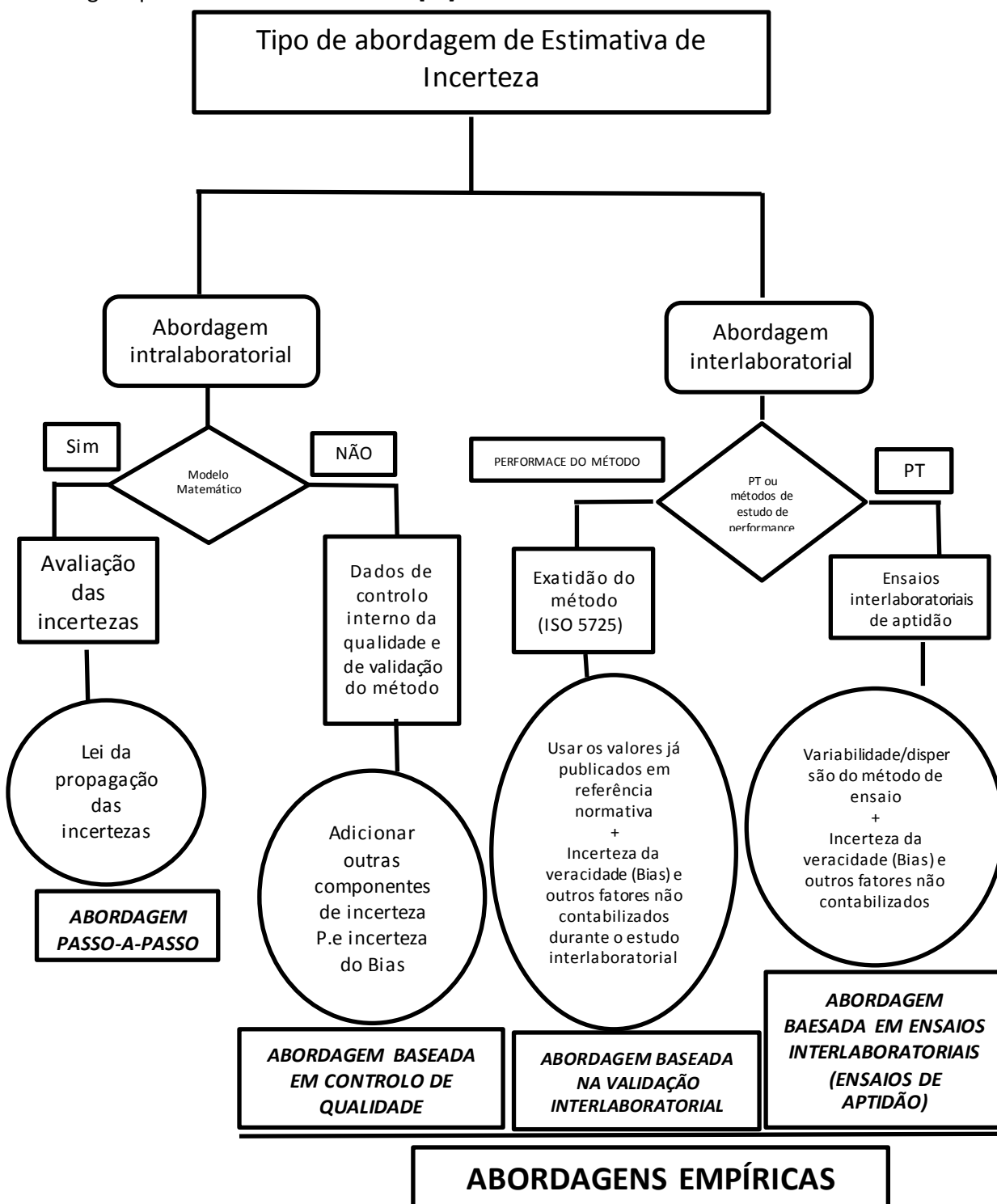


Figura 9 - Fluxograma com as várias abordagens para cálculo de incerteza [32]

O Laboratório de Análises das Águas do Porto na maioria dos casos recorre à abordagem supra-laboratorial baseada em ensaios de interlaboratoriais (ensaios de aptidão).

Nesta seção é apresentado um estudo comparativo entre três diferentes formas de cálculo de incertezas baseado em ensaios de aptidão com o objetivo de decidir o melhor método para aplicar no laboratório. Serão comparados as diferentes metodologias de estimativa de incertezas a partir dos seguintes documentos normativos ISO 11352, Guia Nordtest TR537 e o Guia OGC007 + EA4/16.

4.1 Cálculo da incerteza pela abordagem ISO 11352

Quando os resultados são submetidos a um programa de controlo de qualidade, não é necessário estimar a incerteza por resultado individual, podendo ser feita uma estimativa global da incerteza para os resultados submetidos a esse controlo de qualidade. Esta norma considera essencialmente as componentes dos efeitos aleatórios e sistemáticos [32 - 34].

O cálculo da incerteza baseada em dados de validação e controlo de qualidade do método analítico representam a precisão intermédia (reprodutibilidade intralaboratorial) do método analito e veracidade do método e/ou laboratório (quantificado por “Bias”) [32 - 34].

Resumidamente, a precisão intermédia (reprodutibilidade intralaboratorial) do método analítico e veracidade do método e/ou laboratório (quantificado por “Bias”) são determinadas independentemente usando os dados de validação de controlo de qualidade. A incerteza-padrão combinada, combina estas duas componentes que posteriormente é multiplicada pelo fator de expansão 2 (aproximadamente 95% de nível de confiança) [32 - 34]. Caso a incerteza varie significativamente com o tipo de matriz das amostras e gama de trabalho, a estimativa da incerteza deve ser feita por tipo de matriz e gama de concentrações [32 - 34].

O cálculo da incerteza referida na ISO 11352 baseia-se no esquema apresentado na figura 10 [32]:

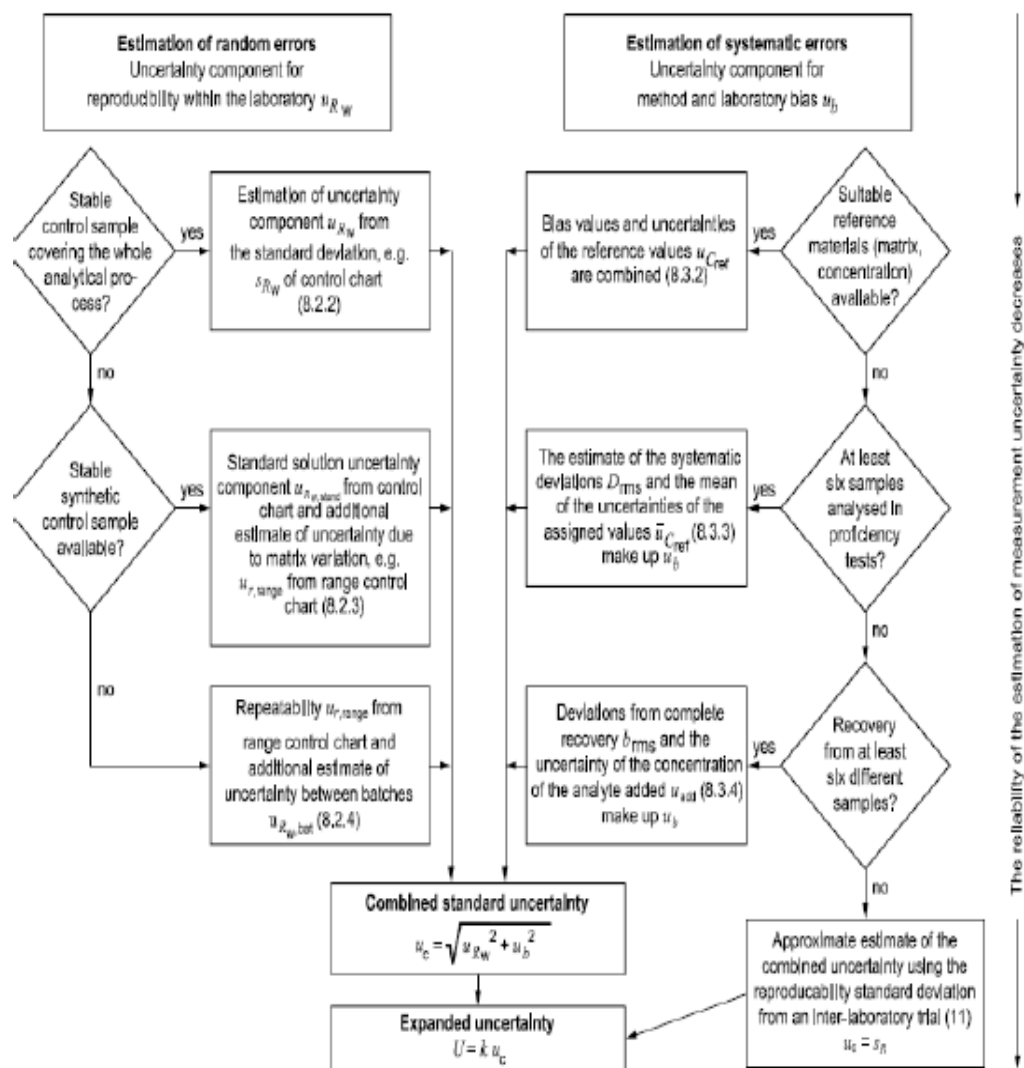


Figura 10 – Fluxograma para o cálculo da incerteza baseado na ISO 11352 [32]

4.1.1 Cálculo da Reprodutibilidade intralaboratorial (Precisão intermédia)

As estimativas das variações aleatórias dos resultados das medições devem ser efetuadas sob as mesmas condições que as utilizadas quando a análise de rotina é realizada [32 - 34].

Para a estimativa da componente de incerteza para a reprodutibilidade intralaboratorial, u_{Rw} , consideram-se três tipos de abordagens descritas na ISO 11352 baseadas em:

- Amostras de controlo;
- Padrões de controlo;
- Replicados de amostra.

4.1.1.1 Amostra de Controle cobrindo todo o âmbito do processo

Para estimar a componente da incerteza de precisão intermédia, u_{Rw} , através desta abordagem é necessário que o laboratório tenha amostras de controle de qualidade (QC) estáveis e que cubram todo o processo analítico, incluindo todas as etapas de preparação da amostra. As amostras têm de ser regularmente analisadas, tem de ser similares as amostras ensaiadas por rotina (em termos de matriz e níveis de concentração do analito) [32 - 34].

Neste caso, o valor da u_{Rw} , pode ser obtido a partir do desvio padrão desses resultados (s_{Rw}) de amostras QC (p.e obtido por cartas de controle), por tipo de matriz, sendo necessário um mínimo de 8 ensaios (ver expressão 14) [32 - 34].

$$u_{Rw} = s_{Rw} \quad (14)$$

Se o método analítico abranger uma ampla gama de concentrações ou intervalo de matrizes e u_{Rw} variar com a concentração ou com a matriz, é necessário analisar amostras de controle de qualidade que compreendem diferentes matrizes e diferentes níveis de concentração.

4.1.1.2 Padrões de controle

Se as amostras de controle de qualidade não estiverem disponíveis e as soluções-padrão diferirem das amostras de rotinas em termos de matriz, deverá ser também considerada uma componente de incerteza devido a efeitos de matriz [32 - 34]. A componente adicional de incerteza padrão, devido aos fatores de heterogeneidade das amostras (efeito normalmente não contabilizado na incerteza-padrão associada aos padrões de controle), pode ser estimada, por exemplo, a partir de cartas de controle usando amostras de diferentes matrizes [32 - 34].

Uma vez que a componente da incerteza padrão a partir das cartas de controle de amplitudes, $u_{r,range}$, normalmente apenas cobre a componente de repetibilidade, esta deve ser combinada com a incerteza padrão associada aos padrões de controle, $u_{Rw,stand}$, para assim se obter uma estimativa real da reprodutibilidade intralaboratorial do laboratório, de acordo com a expressão 15 [32 - 34].

$$u_{Rw} = \sqrt{u_{Rw,stand}^2 + u_{r,range}^2} \quad (15)$$

Em que $u_{r,range}$ é componente de incerteza das cartas de controle de amplitudes e $u_{Rw,stand}$ é a componente de incerteza associada aos padrões de controle.

São necessários no mínimo 8 ensaios. Este método de cálculo da reprodutibilidade intermédia através de padrões de controlo é o método adotado pelo Laboratório de Análise das Águas do Porto.

4.1.1.3 Replicados de amostra

Quando não existe padrões de controlo estáveis pode-se estimar esta componente da incerteza através da média das amplitudes dos replicados de amostra [32 - 34]. Nesta opção de estimativa de incerteza, deverá ser combinada uma incerteza associada às variações entre lotes ($u_{rw,bat}$). Em muitos casos, esta componente de incerteza depende do julgamento científico, baseado na experiência dos analistas (expressão 16) [32 - 34].

$$u_{R_w} = \sqrt{u_{r,range}^2 + u_{R_w,bat}^2} \quad (16)$$

em que $u_{r,range}$ é componente de incerteza das cartas de controlo das amplitudes de replicados de amostras e $u_{rw,bat}$ é a componente de incerteza resultante da variabilidade entre lotes de replicados.

4.1.2 Cálculo da veracidade (“Bias”) do método e do laboratório

A veracidade do método corresponde a componente da incerteza dos efeitos sistemáticos. Sempre que possível, as fontes de veracidade “Bias” devem sempre ser eliminadas. Em muitos dos casos, a tendência sistemática observada pode variar, dependendo da matriz e da concentração do analito. Esta componente pode ser estudada utilizando materiais de referência da matriz, ensaios interlaboratoriais, ensaios de recuperação ou ainda outras ferramentas de controlo de qualidade [32 - 34].

Para avaliar a incerteza padrão associada à veracidade (“Bias”) do método e do laboratório, u_b , duas fontes devem ser consideradas [32 - 34]:

- a) A veracidade expressa na forma de “Bias” (diferença entre o valor nominal e o valor de referência);
- b) A incerteza do valor de referência.

Na norma ISO 11352 são referidas três abordagens para estimar a incerteza associada ao “Bias” do método e do laboratório [32 - 34]:

- Análise de materiais de referência;
- Participação em ensaios interlaboratoriais;
- Ensaios de recuperação.

Nesta trabalho foi considerada a abordagem através de ensaios interlaboratoriais.

4.1.2.1 Cálculo do “Bias” por ensaios interlaboratoriais

O cálculo do “Bias” por ensaios interlaboratoriais tem como princípio que os valores de referência considerados nesses ensaios são uma boa estimativa dos valores verdadeiros [32 - 34]. Neste caso o “Bias” pode ser sobrestimado porque em programas de ensaios interlaboratoriais a maior parte das vezes apenas são realizados medições individuais e num só dia. Portanto, a diferença entre o resultado do laboratório e o valor de referência é calculado com amostras diferentes para cada laboratório. Essa diferença vai conter componentes de incerteza “Bias”, associado ao método e ao laboratório, u_b , e ainda a componente para a reprodutibilidade intralaboratorial, u_{Rw} [32 - 34].

A componente de incerteza padrão associada ao “Bias” do método e do laboratório, u_b , é calculado de acordo com a expressão 17 [32 - 34]:

$$u_b = \sqrt{D_{rms}^2 + \bar{u}_{C_{ref}}^2} \quad (17)$$

onde D_{rms} é a raiz quadrada da média das diferença (ver expressão 18) e $u_{C_{ref}}$ é a incerteza associada ao valor de referência [32 - 34]:

$$D_{rms} = \sqrt{\frac{\sum D_i^2}{n_{ilc}}} \quad (18)$$

em que D_i representa a diferença entre o resultado enviado pelo laboratório e o valor de referência em termos relativos, para cada ensaio interlaboratorial considerado e n_{ilc} é o numero de ensaios interlaboratoriais considerados.

Todos os valores de diferença são utilizados para estimar a raiz quadrada da média das diferenças, D_{rms} [32 - 34]. Se a incerteza individual e as incertezas dos valores de referência variarem significativamente, pode ser necessário estimar separadamente as incertezas para os diferentes casos [32 - 34].

Para uma boa estimativa do “Bias” de resultados de comparação interlaboratorial, deverão ser considerados pelo menos 6 amostras diferentes dentro de um ou mais ensaios interlaboratoriais [32 - 34]. Em alguns casos, a incerteza do valor de referência é tão grande que

não pode ser utilizado para a estimativa da componente da incerteza do “Bias” do método e do laboratório [32 - 34].

A incerteza média dos valores de referência, u_{Cref} , dos ensaios interlaboratoriais, calculados com base numa média robusta ou numa média aritmética dos resultados dos laboratórios participantes é dada pela expressão 19 [32 - 34]:

$$\bar{u}_{Cref} = \frac{\sum u_{Cref,i}}{n_{ilc}} \quad (19)$$

em que, quando usadas medianas ou médias robustas para estimar o valor de referência o valor de u_{Cref} é dado pela expressão 20 [32 - 34]:

$$u_{Cref,i} = 1,25 \times \frac{s_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}} \quad (20)$$

ou, caso sejam usadas médias aritméticas para a estimativa do valor de referência, o valor é obtido pela expressão 21 [32 - 34]:

$$u_{Cref,i} = \frac{s_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}} \quad (21)$$

onde $u_{Cref,i}$ é a incerteza associada ao valor de referência, para a amostra i ; n_{ilc} é o número de ensaios interlaboratoriais; $s_{R,i}$ é o desvio padrão relativo de reprodutibilidade para a amostra i e $n_{p,i}$ é o numero de laboratórios participantes para a amostra i .

Para mediana ou média robusta é necessário introduzir um fator de 1,25 [35].

4.1.3 Cálculo da incerteza padrão combinada

O cálculo da incerteza padrão combinada é a combinação entre a incerteza padrão de precisão e a incerteza padrão da veracidade caso não sejam consideradas outras fontes de incerteza. O método de cálculo é dado pela expressão 22 [32 - 34]:

$$u_c = \sqrt{u_{Rw}^2 + u_b^2} \quad (22)$$

em que u_b é a incerteza associada a veracidade “Bias” do laboratório e u_{Rw} é a incerteza associada a reprodutibilidade interlaboratorial.

4.1.4 Cálculo da incerteza expandida

A incerteza expandida U é calculada usando um fator de expansão de 2 (ver expressão 23), que corresponde a um nível de confiança de aproximadamente de 95% [32 - 34].

$$U = 2 u_c \quad (23)$$

ou em termos relativos, de acordo com a expressão 24:

$$U_{rel} = 2 u_{c,rel} \quad (24)$$

4.2 Cálculo da incerteza pela abordagem Nordtest TR 537

No guia Nordtest TR 537, à semelhança da ISO 11352, o cálculo da incerteza é baseada em dados de validação e controlo de qualidade do método analítico, combinando a precisão intermédia (reprodutibilidade intralaboratorial) do método analítico com a veracidade do método e/ou laboratório (quantificado por “Bias”). À luz desta abordagem Nordtest, é possível estimar a incerteza de diferentes maneiras, em tudo similar à ISO 11352, isto é, normalmente através de materiais de referência certificados, ensaios interlaboratoriais e ensaios de recuperação [37]. Este guia defende que este método para cálculo da incerteza possibilita incluir todas as contribuições da incerteza e assim fornecer uma incerteza mais real ao cliente [37].

Neste estudo foi efetuada a combinação entre a reprodutibilidade intralaboratorial e a veracidade (“Bias”) com base em ensaios interlaboratoriais [37].

4.2.1. Cálculo da Reprodutibilidade intralaboratorial (Precisão intermédia)

Esta componente da incerteza poderá ser avaliada através da dispersão obtida experimentalmente de duplicados de amostras ou de um ou mais padrões de controlo. Neste guia considera-se a maior estimativa de incerteza, isto é, pela maior componente de dispersão [37, 38]. No caso de Padrões de Controlo, a incerteza é calculada recorrendo à expressão 25:

$$u_{var} = \frac{S_{\text{padrão controlo}}}{\overline{X}_{pad}} \quad (25)$$

em que $S_{\text{padrão controlo}}$ é o desvio padrão de uma série n de ensaios de padrões de controlo (considerados e recolhidos individualmente ao longo do tempo) e \overline{X}_{pad} é a média dos padrões de controlo (considerados e recolhidos individualmente ao longo do tempo).

Caso tenha interesse, poderá ser relacionado graficamente o CV com o nível de concentração, através de regressão linear, polinomial, exponencial ou outra de melhor ajuste e posteriormente determinar a incerteza u_{var} [37, 38].

No caso de duplicados de amostras, utiliza-se a expressão 26 ou 27.

$$u_{var} = \frac{\bar{R}}{1,28} \quad (26)$$

$$u_{var} = \frac{\%Duplic}{\sqrt{3}} \quad (27)$$

em que \bar{R} , a amplitude média relativa de duplicados de amostras (pode ser obtida da carta de controlo de duplicados de amostras) e % Duplic o critério de aceitação percentual imposto para aceitação de duplicados de amostras.

4.2.2. Cálculo da Veracidade – “Bias” do método de ensaio (u_{bias})

A incerteza do “Bias”/Veracidade (u_{bias}) pode, por exemplo, ser estimada com base em ensaios interlaboratoriais, ensaios de recuperação ou em MRC’s. Neste estudo, o cálculo foi baseado em ensaios interlaboratoriais [37, 38].

4.2.2.1 Cálculo do “Bias” por ensaios interlaboratoriais

O cálculo do “Bias” é dado pela expressão 28:

$$u(Bias) = \sqrt{(RMS)^2 + (u(C_{ref}))^2} \quad (28)$$

em que RMS e u_{Cref} são definidos pelas expressões 29 e 30, respetivamente

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (bias)^2}{n}} \quad (29)$$

$$u_{Cref} = \sqrt{\frac{S_{pool}^2}{nN}} \quad (30)$$

em que “Bias” é o desvio/erro relativo entre o valor do Laboratório e o valor convencionalmente verdadeiro; n o nº de participações em ensaios interlaboratoriais; S_{pool} o desvio padrão relativo ponderado entre as várias participações de ensaios interlaboratoriais considerados e nN o nº médio de Participantes nos vários ensaios interlaboratoriais considerados.

Caso o valor de consenso seja estimado através de uma mediana ou de uma média

robusta, a incerteza da concentração de referência será estimada com base na expressão 31:

$$u(\text{Cref}) = 1,23 \cdot \frac{S_R}{\sqrt{n_{\text{Lab}}}} \quad (31)$$

Onde n_{Lab} é nº médio de participantes nos vários ensaios interlaboratoriais considerados e S_R o desvio padrão robusto relativo ponderado entre as várias participações nos ensaios interlaboratoriais considerados.

No caso de estatísticas normais (caso sejam usadas médias aritméticas para a estimativa do valor de referência), a expressão 30 não vem afetada do fator 1,23 [37, 38].

4.2.3. Cálculo da incerteza combinada

Nesta abordagem Nordtest, normalmente são combinadas duas componentes/fontes de incertezas. A incerteza da Precisão/Fidelidade e a incerteza da Veracidade (expressa normalmente na forma de “Bias”) (ver expressão 22). É recomendável estimar estas componentes de incerteza em termos relativos [37 - 39].

4.2.4. Cálculo da incerteza expandida

A incerteza expandida U é calculada de igual forma à apresentada na secção 4.1.4., isto é, considera o fator de expansão de 2 [37 - 39].

4.3. Cálculo da incerteza pela abordagem OGC007 + EA4/16

Os documentos OGC007 e o EA4/16 fornecem diretrizes e recomendações para o cálculo da incerteza. Neste caso, o cálculo da incerteza a partir de ensaios interlaboratoriais tendo como base a dispersão das diferenças entre os valores de referência e os resultados do laboratório referida no guia OGC007 [24, 40].

4.3.1. Cálculo da Reprodutibilidade intralaboratorial (Precisão intermédia)

O cálculo da reprodutibilidade intralaboratorial é determinado da mesma forma que no guia Nordtest (ver ponto 4.2.1) em que a esta componente opta pela pior estimativa da incerteza podendo ser ela obtida pelos duplicados de amostras ou pelos padrões de controlo [24, 40].

4.3.2. Cálculo do “Bias” por ensaios interlaboratoriais (Veracidade)

O “Bias” pela abordagem OGC007 e EA4/16 é calculado pela diferença relativa entre o resultado de referência e o resultado do laboratório [24, 40]. Esta componente é calculada pela expressão 32 [24, 40]:

$$ub = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n(eci)} (dif_i - \overline{dif})^2}{n(eci) - 1}} \quad (32)$$

em que dif_i é a diferença relativa entre o resultado de referência e o do laboratório e \overline{dif} é a média das diferenças entre o resultado de referência e o do laboratório.

4.3.3. Cálculo da incerteza combinada

O cálculo da incerteza combinada é feita como nos exemplos anteriores pela combinação da componente “Bias” e da reprodutibilidade intralaboratorial (ver expressão 22).

4.3.4. Cálculo da incerteza expandida

A incerteza expandida U é calculado da mesma forma das abordagens anteriores, usando um fator de expansão de 2.

4.4. Quadro comparativo com as diferentes abordagens

Para comparar as diferenças entre cada abordagem para o cálculo da incerteza por ensaios interlaboratoriais é apresentado na tabela 3 um resumo comparativo das diferentes abordagens.

Tabela 3 - Quadro comparativo entre as diferentes abordagens para cálculo da incerteza

(ABORDAGENS COM BASE EM DADOS DE ENSAIOS INTERLABORATORIAIS + PRECISÃO INTERMÉDIA) Precisão intermédia nas abordagens NORDTEST e EA 4-16 OGC007 considerando apenas uma das contribuições, padrões ou duplicados (a pior estimativa das duas) **(ESTUDO B)**

ABORDAGEM DE ESTIMATIVA INCERTEZA	Incerteza expandida (U) (K= 2, a aprox. 95% NI)	Incerteza padrão combinada (uc)	Incerteza padrão de precisão intermédia (u _{Rw})	Incerteza padrão de veracidade (Bias) (u _b) (dados de ensaios interlaboratoriais, com erros normalizados ≤ 1 e z-Score satisfatórios)
ISO 11352	$U = 2u_c$	$u_c = \sqrt{\sum_{j=1}^J u_j^2}$ $u_c = \sqrt{u_{Rw}^2 + u_b^2}$	$u_{Rw} = \sqrt{u_{Rw,stand}^2 + u_{r,range}^2}$ <p>u_{Rw}stand: incerteza padrão relativa associada aos padrões de controlo (carta de controlo ou aceitação)</p> <p>urrange: incerteza padrão relativa associada aos duplicados de amostra/recuperação (carta de controlo ou aceitação)</p>	$u_b = \sqrt{D_{rms}^2 + \bar{u}_{Cref}^2}$ $D_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (bias)^2}{n(eci)}}$ $\bar{u}_{Cref} = \frac{\sum u_{Cref,i}}{n_{ilc}}$ <p>Para o caso concreto do estudo comparativo, com base em estatísticas robustas:</p> $u_{Cref,i} = 1,25 \times \frac{S_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}}$
NORDTEST TR 537	$U = 2u_c$	$u_c = \sqrt{\sum_{j=1}^J u_j^2}$ $u_c = \sqrt{u_{Rw}^2 + u_b^2}$	<p>u_{RW}stand = RSDpc</p> <p>u_{RW}stand: incerteza padrão relativa associada aos padrões de controlo (carta de controlo ou aceitação)</p> <p>OU</p> <p>urrange = A/d2 = A/1,128</p> <p>urrange: incerteza padrão relativa associada aos duplicados de amostra/recuperação (carta de controlo ou aceitação). Amplitude média relativa</p>	$u_b = \sqrt{RMS^2 + u_{Cref}^2}$ $RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (bias)^2}{n(eci)}}$ <p>Para o caso concreto do estudo comparativo, com base em estatísticas robustas</p> $u(Cref) = 1,23 \cdot \frac{S_R}{\sqrt{n_{Lab}}}$
EA 4/16-OGC007	$U = 2u_c$	$u_c = \sqrt{\sum_{j=1}^J u_j^2}$ $u_c = \sqrt{u_{Rw}^2 + u_b^2}$	<p>u_{RW}stand = RSDpc</p> <p>u_{RW}stand: incerteza padrão relativa associada aos padrões de controlo (carta de controlo ou aceitação)</p> <p>OU</p> <p>urrange = A/d2 = A/1,128</p> <p>urrange: incerteza padrão relativa associada aos duplicados de amostra/recuperação (carta de controlo ou aceitação). Amplitude média relativa</p>	$u_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{neci} (dif_i - \overline{dif})^2}{n(eci) - 1}}$ <p>dif= diferenças relativas entre valores de referência e resultados do laboratório,</p>

4.5 Apresentação do resultado e da incerteza

A expressão de resultados com incerteza, nos relatórios de ensaio, deve ser feito de acordo com definido no GUM (ver expressão 33) [24, 41, 42].

Resultado = $y \pm U$ [unidades] (33)

Como referido anteriormente, neste estudo comparativo, a incerteza expandida foi calculada com um fator de expansão de 2 [24, 41, 42].

Capítulo 2 –Parte Experimental

5. Parte Experimental

5.1 Lavagem de Material de vidro

5.1.1 – Desinfecção

Todo o material que esteve em contacto com efluente sofre uma desinfecção prévia por imersão numa tina com desinfetante apropriado (Brand) numa concentração de 4 % durante 60 minutos. Após esta desinfecção o material é bem passado por água corrente e é lavado segundo o procedimento descrito abaixo [43].

5.1.2 – Lavagem

Todo o material é lavado manualmente ou na máquina, com água a uma temperatura máxima de 60 °C e a seguir passado por água desionizada. Nesta lavagem não é utilizado qualquer tipo de detergente [43]. Se este procedimento não for suficiente, pode ser usado um detergente próprio, não iónico e isento de fosfatos. Como último recurso faz-se a lavagem com uma solução fortemente oxidante. Em qualquer das situações termina-se a lavagem, passando todo o material por água desionizada [43].

No caso particular das pipetas, após utilização, devem ser colocadas em água num jarro próprio. Posteriormente a lavagem é feita com água corrente num lavador de pipetas, onde ficam no mínimo uma hora. No lavador, são depois passadas duas vezes por água desionizada [43].

5.1.3 - Secagem

A secagem do material de vidro volumétrico, graduado e corrente, pode ser realizada por secagem em estufa ou em árvore [44].

Secagem em estufa:

- o material de vidro a secar deve ser colocado na estufa à temperatura ambiente;
- a estufa de secagem é ligada e ajustada para uma temperatura de 90 ± 10 °C, mantendo-se nessas condições o tempo necessário para garantir uma perfeita secagem do material;
- acabado o tempo de secagem, desliga-se a estufa e deixa-se o material de vidro dentro desta até arrefecimento a uma temperatura próxima da temperatura ambiente;
- retira-se o material da estufa, estando pronto para utilização.

Secagem em árvore:

- coloca-se o material, quando aplicável, na árvore de secagem;
- a árvore é depois ligada com aquecimento do ar, mantendo-se nessas condições o tempo necessário para garantir uma perfeita secagem do material;
- depois de seco, retira-se o material da árvore, estando pronto para utilização.

Nota: a temperatura de secagem não pode ser superior a 100 °C, devendo o material de vidro ser submetido a um aquecimento e arrefecimento graduais, de modo a evitar choques térmicos.

5.2 Lavagem de Material não de vidro

5.2.1- Desinfecção

Todo o material que esteve em contacto com efluente sofre uma desinfecção prévia por imersão numa tina com desinfetante apropriado (Brand) numa concentração de 4 % durante 60 minutos. Após esta desinfecção o material é bem passado por água corrente e segue para a lavagem descrita seguidamente [45].

5.2.2- Lavagem

Todo este material é lavado com cuidado em máquina de lavar, de modo a não sofrer danificações, usando um programa que consta de uma lavagem com água da rede e no fim, duas passagens com água desionizada. Não se utilizam qualquer tipo de detergentes [44].

5.2.3 – Secagem

Depois da lavagem, os materiais não de vidro são secos em árvore de secagem ou em locais apropriados (isentos de qualquer interferência que possa causar alterações no estado de limpeza deste tipo de material) [45].

5.2.4 Armazenamento

O material não de vidro é guardado nos armários próprios nos quais não entram produtos químicos ou outros que possam alterar o estado de limpeza desse material [45].

5.3 Material, Equipamento e Reagentes

Nas tabelas 4, 5, e 6 estão apresentadas algumas características dos equipamentos, do material de vidro e outro material e dos reagentes, respectivamente.

Tabela 4 - Equipamento utilizado no trabalho laboratorial

Equipamentos	Incerteza	Marca
Balança analítica	0,00001 g	Adventurec™ OHAUS
Auto Analisador	-	Skaller
Elétrodo pH	0,001	Metrohm
Agitador Magnético	-	Frilabo

Tabela 5 - Material de vidro e respetiva incerteza utilizado no trabalho laboratorial

Material de Vidro	Capacidade (mL)	Incerteza associada (mL)
Balões Volumétricos	20,00	± 0,04
	50,00	±0,06
	100,00	±0,10
	1000,00	± 0,40
Pipetas Volumétricas	2,00	± 0,015
	5,00	±0,025
	10,00	±0,03
	20,00	±0,04

Tabela 6 - Solventes utilizados no trabalho laboratorial

Solvente/Material	Fórmula Química	Massa Molecular (g/mol)	Frases R	Frases S	Marca
Ácido clorídrico	HCl	36,36	<u>R35, R36/37/38</u>	H314/H335/H290	VWR
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	<u>R35</u>	<u>S1/2, S26, S30, S45</u>	VWR
Hidróxido de Amónia	NH ₄ OH	35,04	<u>R34, R50</u>	<u>S1/2, S26, S36/37/39, S45, S61</u>	VWR
Solução de calmagite	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₅ S	358,37	-	-	Hanna Instruments
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	292,20	R36	S26	Hanna Instruments
Cloreto de Amónia	NH ₄ Cl	53,49	R22, R36	S2, S22	VWR
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	100,09	R36, R37, R38	S26, S36	VWR

Capítulo 3 -Apresentação e Discussão dos Resultados

6. Competências desenvolvidas do Sistema de Gestão da Qualidade do laboratório

Durante o estágio no Laboratório de Análises das Águas do Porto foram desenvolvidas diversas competências no âmbito da Gestão da Qualidade de um laboratório de ensaio à luz da norma ISO 17025. Para isso foram desenvolvidos vários trabalhos e adquiridas várias competências sobre os requisitos de gestão e requisitos técnicos estabelecidos nesta norma.

Seguidamente apresentam-se alguns trabalhos realizados para o laboratório que comprovam o desenvolvimento das referidas competências.

6.1 Atualização da documentação interna (requisito 4.3)

O laboratório deve atualizar periodicamente toda a documentação existente no laboratório (normas, decretos-lei, guias). Para isso foi verificada toda a documentação antes da auditoria IPAC (final no ano) e posteriormente anulação dos documentos obsoletos e requerida nova versão. Os documentos que necessitavam de alteração foram colocados a azul como pode é exemplificado na tabela 7.

Tabela 7 - Atualização documental

Nº	Ano	Tema	Departamento	Data de Pesquisa
Guia relacre 2	Dez/95	Auditorias internas de laboratórios químicos	Qualidade	22/11/2014
Guia relacre 3	Jan/96	Validação de métodos internos de ensaio em análise química	Qualidade	22/11/2014
Eurachem/Citac Guide	2012	Quantifying Uncertainty in analytical measurement, 3rd edition	Qualidade	22/11/2014

6.2. Inquérito de satisfação a clientes (requisito 4.7)

O laboratório deve adotar meios que permitam obter um feedback dos clientes acerca da sua satisfação. Para isso foi elaborado um inquérito e posteriormente as respostas foram tratadas para avaliar o desempenho dos serviços prestados (anexo B). Na figura 11 apresenta-se um gráfico que traduz as respostas dos clientes.

Como todas as respostas obtiverem uma classificação 4 e 5, conclui-se que os clientes estão satisfeitos com o desempenho do laboratório.

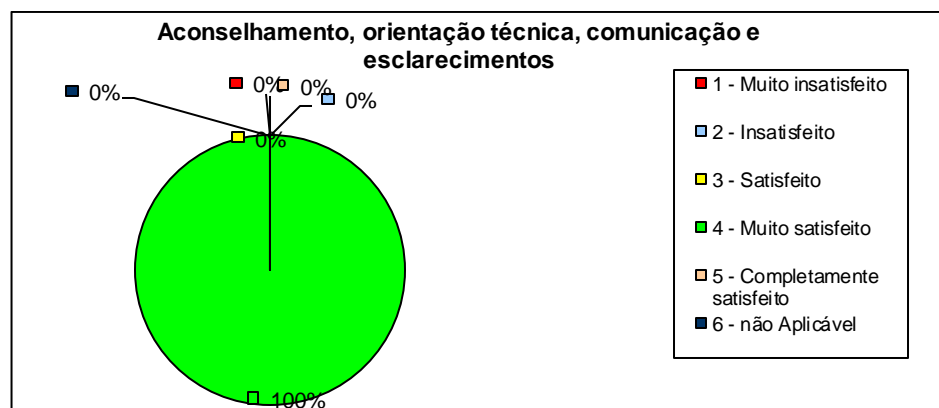


Figura 11 - Gráfico circular referente às respostas dos clientes sobre o desempenho do laboratório

6.3 Lista de ensaios acreditados para clientes (requisito 4.7)

O laboratório tem de informar os clientes dos ensaios que se encontram acreditados. Para isso foi realizado um documento designado DAQ 53 onde contam todos os métodos acreditados do laboratório. Este documento era entregue a qualquer cliente sempre que era solicitado alguma análise (anexo C).

6.4 Acompanhamento de auditorias internas (requisito 4.14)

Durante o estágio foram desenvolvidas competências na área de auditorias. Acompanhei as auditorias IPAC como Auditora Observadora e dei apoio nas auditorias internas (anexo D).

6.5 Avaliação da formação necessária para o pessoal do laboratório (requisito 5.2)

A norma ISO 17025 visa que o laboratório deve ser provido de pessoal competente para desenvolver a sua função/cargo. Por isso deve ser avaliada a necessidade de formação por parte dos funcionários. Com o objetivo de responder a este requisito foi elaborado um inquérito no início do ano 2015 que deu origem a um plano de formação (anexo E).

6.6 Comparação dos LQ máximos admissíveis (requisito 5.4)

Com o objetivo de verificar se os LQ estabelecidos no Laboratório de Análises estavam dentro dos valores estabelecidos pelo decreto lei foi feito um documento designado LAB 18 J com todos os parâmetros analisados no laboratório (tabela 8).

Tabela 8 - Valores de LQ máximos admissíveis

Parâmetro	VP	LD	LQ	LQ máximo admissível
ALCALINIDADE	Não definido	1,7 mg/L CaCO ₃	5,0 mg/L CaCO ₃	Não definido
ALUMÍNIO	200 µg/L Al	17 µg/L Al	50 µg/L Al	60 µg/L Al
AMÔNIA	0,50 mg/L NH ₄	0,017 mg/L NH ₄	0,05 mg/L NH ₄	0.15 mg/L NH ₄
BROMODICLOROMETANO	Não definido	0,3 µg/L	1,0 µg/L	Não definido
BROMOFÓRMIO	Não definido	0,3 µg/L	1,0 µg/L	Não definido
CÁLCIO	Não definido	0,7 mg/L Ca	2,0 mg/L Ca	Não definido
CHEIRO (25°C)	3	Não se determina	1	1
CIANETOS	50 µg/L	3 µg/L	10 µg/L	15µg/L
CLORETOS	250 mg/L Cl	3,0 mg/L Cl	9,0 mg/L Cl	75 mg/L Cl
CLORO LIVRE (Local de colheita)	Não definido	0,03 mg/L Cl ₂	0,10 mg/L Cl ₂	Não definido
CLORO LIVRE / TOTAL (S.F.A. - Bancada)	Não definido	0,02 mg/L Cl ₂	0,05 mg/L Cl ₂	Não definido
CLOROFÓRMIO	Não definido	0,7 µg/L	2,0 µg/L	Não definido
CO ₂	Não definido	Não se determina	Não se determina	Não definido
CONDUTIVIDADE ●	2500 µS/cm	4,5 µS/cm	13,4 µS/cm	750 µS/cm

● A resolução do equipamento varia com a gama de trabalho

6.7 Atualização de algarismos significativos (requisito 5.4)

Após atualização das incertezas expandidas através da norma ISO 11352 de cada método foi feita uma atualização dos algarismos significativos para cada método que está apresentada na tabela 9. Posteriormente estes valores foram inseridos no programa Labway.

Tabela 9 - Indicação do número de algarismo significativo para cada método

Parâmetro	Incerteza (%)	Casa decimal Máxima Admitida nos resultados	LD	LQ
ALCALINIDADE	11	≤ 9,0 mg/L: 1ª casa decimal > 9,0 a 90 mg/L: unidades > 90 mg/L: exponencial	1,7 mg/L CaCO ₃	5,0 mg/L CaCO ₃
ALUMÍNIO	17	<58,8 µg/L: unidades ≥58,9 µg/L: exponencial	17 µg/L Al	50 µg/L Al
AMÔNIA	23	De 0,05 a 0,43 mg/L: 2ª casa decimal > 0,43 mg/L a 4,3: 1ª casa decimal > 4,3 mg/L a 43,6: unidade	0,017 mg/L NH ₄	0,05 mg/L NH ₄
BROMODICLOROMETANO	29	≤ 3,4 µg/L: 1ª casa decimal > 3,4 µg/L a 34,6 µg/L: unidades > 34,6 µg/L: exponencial	0,3 µg/L	1,0 µg/L
BROMOFÓRMIO	26	≤ 3,8 µg/L: 1ª casa decimal > 3,8 µg/L a 38,3 µg/L: unidades > 38,3 µg/L : exponencial	0,3 µg/L	1,0 µg/L
CÁLCIO	14	≤ 7,0 mg/L: 1ª casa decimal > 7,0 mg/L a 70,9 mg/L: unidades > 70,9 exponencial	0,7 mg/L Ca	2,0 mg/L Ca
CHEIRO	Não determinado	Unidades	Não determinado	1 θ
CIANETOS	15	≤ 65,3 µg/L: unidades > 65,3 µg/L: exponencial	3 µg /L	10 µg /L
CLORETOS	9	≤ 11,4 mg/L: 1ª casa decimal; >11,4 mg/L a 114,9 mg/L: unidades. > 114,9 exponencial	3,0 mg/L Cl	9,0 mg/L Cl
CLORO LIVRE (Local de colheita)	18	≤0,55 mg/L: 2ª casa decimal >0,55 mg/L: 1ª casa decimal	0,03 mg/L Cl ₂	0,10 mg/L Cl ₂
CLORO LIVRE / TOTAL (S.F.A. - Bancada)	18	≤ 0,55 mg/L: 2ª casa decimal > 0,55 a 5,5 mg/L: 1ª casa decimal >5,5 mg/L: unidades	0,02 mg/L Cl ₂	0,05 mg/L Cl ₂
CLOROFÓRMIO	28	≤ 3,6 µg/L: 1ª casa decimal ≥ 3,7 µg/L a 36,0 µg/L: unidades > 36,0 µg/L: exponencial	0,7 µg/L	2,0 µg/L
CO ₂	3	≤3,33 mg/L: 2ª casa decimal; >3,33 mg/L a 33,3 mg/L: 1ª casa decimal; > 33,4 a 333 a unidade	Não aplicável	Não aplicável
CONDUTIVIDADE ●	6	≤ 17,1 µS/cm: 1ª casa decimal > 17,1 a 163,7 µS/cm: unidades >163,7 µS/cm: exponencial	4,5 µS/cm	13,4 µS/cm
COR	12	≤ 8,5 mg/L: 1ª casa decimal > 8,5 mg/L a 85,4 mg/L: unidades	2 mg/L Pt/Co	6,0 mg/L Pt/Co
COT	19	≤ 0,52 mg/L: 2ª casa decimal > 0,52 a 5,2 mg/L: 1ª casa decimal > 5,2 mg/L a 52,9 mg/L: unidades	0,17 mg/L C	0,50 mg/L C
DETERGENTES	30	≤ 0,33 mg/L: 2ª casa decimal; > 0,33 a 3,3 mg/L: 1ª casa decimal; >3,3 expressar a unidade	0,02 mg/L LAS	0,05 mg/L LAS
DIBROMOCLOROMETANO	30	≤ 3,3 µg/L: 1ª casa decimal > 3,3 a 33,5 µg/L: unidades. > 33,5 Exponencial	0,3 µg/L	1,0 µg/L
DUREZA TOTAL	13	≤7,99 mg/L: 1ª casa decimal; > 7,99mg/L: unidades; ≥ 80 mg/L: exponencial	1,7 mg/L CaCO ₃	5,0 mg/L CaCO ₃

6.8 Calendário das operações metrológicas (requisito 5.5)

O equipamento utilizado no laboratório deve ser periodicamente verificado e analisado a fim garantir a qualidade dos mesmos. Em cada ano é feito um plano de verificação/calibração dos mesmo. A periodicidade de calibração/verificação de cada equipamento é designada pelo laboratório com base no tipo de equipamento e uso (ver anexo F).

6.9 Avaliação de certificados (requisito 5.5)

Quando é requerido uma verificação/calibração de um dado equipamento a uma entidade externa, este é devolvido com um certificado de calibração. Posteriormente o laboratório tem que verificado se este se encontra apto para a sua função. Seguidamente apresenta-se o relatório de aceitação da verificação de uma dispensette (figura 12). A partir dos dados apresentados pôde-se concluir que esta se encontrava calibrada e apta para uso

RELATÓRIO DE ACEITAÇÃO DE CERTIFICADOS DE CALIBRAÇÃO					
EQUIPAMENTO: Dispensette III 1000-10000 µl (R104)					
CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO: NORMALAB Nº 29063					
Data: 16-07-2014					
Indicador (ml)	Valor medido	unidade	Incerteza U	Erro + U	
1	1,0128	mL	0,0067	0.0196	
Erro relativo (%)	CV (%)	EMA (ER%)	EMA (CV%)	Aceitação	
1,28	0,46	6	2	OK	
De acordo com a tabela 1 da ISO 8655-5:2002:					
ERROS MÁXIMOS ADMITIDOS		1000 µL	5000 µL	10000 µL	
ERRO RELATIVO		6,0	1,2	0,6	
COEFICIENTE DE VARIAÇÃO		2	0,4	0,2	

Figura 12 – Relatório de aceitação de certificados de calibração

6.10 Registo de Material (requisito 5.5)

Todo o material que dá entrada no laboratório deve possuir uma ficha de registo onde consta o tipo de material, data de início de uso, fornecedor, numero de série, etc (ver anexo G).

7. Validação de métodos analíticos

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados experimentais referentes a validação de três métodos de ensaio para as águas para consumo humano sendo eles a determinação do pH, da dureza total e do ferro. Os procedimentos de ensaio destes métodos estão apresentados em anexos (Anexos H).

7.1 Validação do método da determinação do pH

Com o intuito de validar o método de ensaio pH por eletrometria foram efetuados estudos de precisão intermédia, repetibilidade, veracidade, incerteza, cartas de aceitação dos padrões e cartas de duplicados de amostra.

7.1.1 Avaliação da linearidade

Iniciou-se o processo da validação com um estudo de linearidade do eletrodo utilizado no método de ensaio (figura 13). Foram feitas leituras dos padrões 4, 7 e 9 (1 réplica) e o valor do declive obtido experimentalmente foi comparado com o indicado pelo fornecedor (Metrohm).

Tabela 10 - Resultados experimentais para a curva de calibração do método pH

<i>Padrões de pH</i>	<i>E (mV)</i>
4	177
7	0
9	-112

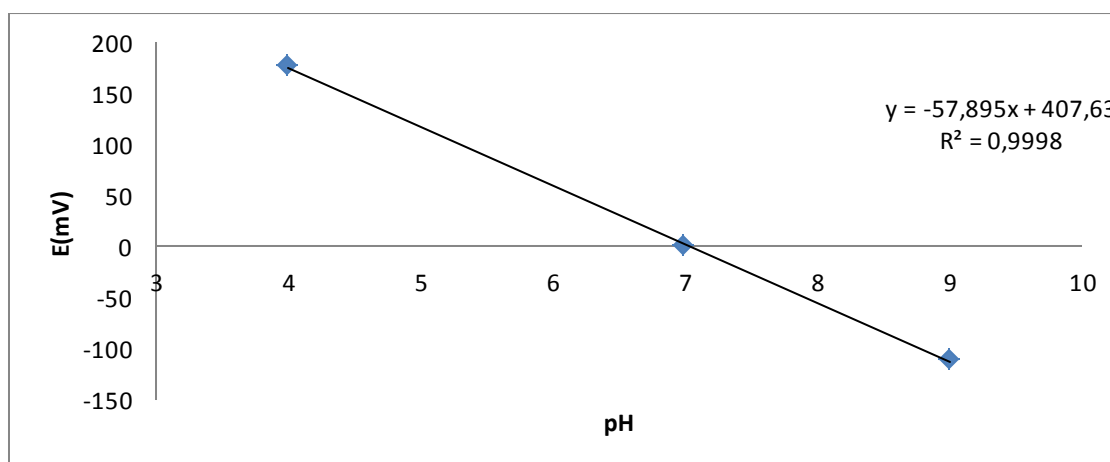


Figura 13 - Curva de Calibração obtida para o método pH

Tabela 11 – Comparação dos resultados do declive para o método pH

Declive	mV/unidades de pH
Fornecido 20 °C	58,17
Experimental	57,89

A partir dos dados apresentados na tabela 11, conclui-se que o eletrodo se encontra operacional dado que o erro relativo do declive foi de 0,48%.

7.1.2 Estudo da precisão intermédia

A avaliação da precisão intermédia foi efetuada com padrões com valores de pH 7 e 9 cujos resultados se encontram apresentados na tabela 12.

Tabela 12 – Resultados do estudo da precisão intermédia para o método pH

Data	Unidades de pH	Data	Unidades de pH
14/01/2015	7,00	28/01/2015	8,96
15/01/2015	7,00	29/01/2015	8,96
16/01/2015	7,00	30/01/2015	8,96
21/01/2015	7,00	02/02/2015	8,97
22/01/2015	7,01	03/02/2015	8,97
23/01/2015	7,00	04/02/2015	8,96
29/01/2015	6,99	05/02/2015	8,96
30/01/2015	6,99	09/02/2015	8,96
04/02/2015	7,00	10/02/2015	8,97
05/02/2015	6,99	13/02/2015	8,96
19/02/2015	7,01	16/02/2015	8,96
20/02/2015	7,01	18/02/2015	8,98
23/02/2015	7,00	19/02/2015	8,96
24/02/2015	7,00	20/02/15	8,96
25/02/2015	7,00	23/02/2015	9,00
		24/02/2015	8,96
		25/02/2015	8,96
Média	7,000	Média	8,965
Desvio padrão	0,0065	Desvio padrão	0,011
CV (%)	0,094	CV (%)	0,12
ER (%)	1,27E-14	ER (%)	-0,39
Incerteza expandida: 7,1%			

Os valores obtidos de CV e Desvio Padrão foram comparados com a incerteza expandida (7,1%), calculada a partir da expressão 24, e para isso foram multiplicados por dois para serem comparados ao mesmo nível de confiança (2σ), isto é aproximadamente 95%. Conclui-se que o método apresenta valores satisfatórios uma vez que são inferiores a incerteza expandida. A incerteza expandida foi obtida pela abordagem ISO 11352 baseada em ensaios de aptidão.

7.1.3 Estudo da repetibilidade do pH

Para avaliar a repetibilidade do método pH foi feito um estudo de uma amostra natural (representativa do tipo de amostras ensaiadas) no mesmo dia (9/10/2014) e em condições idênticas. Os valores das 10 réplicas independentes estão apresentados na tabela 13.

Tabela 13 – Resultados obtidos no estudo da repetibilidade para o método pH

<i>Nº de ensaio</i>	<i>pH</i>
1	7,53
2	7,52
3	7,53
4	7,51
5	7,54
6	7,53
7	7,52
8	7,52
9	7,53
10	7,52
Média	7,525
Desvio Padrão	0,01
CV (%)	0,11

O método apresenta valores satisfatórios para a repetibilidade uma vez que para um nível de confiança de 95 %, o valor de CV é inferior a incerteza expandida.

7.1.4 Estudo da veracidade do pH

Para avaliar a veracidade do método pH foi feito um levantamento do desempenho dos ensaios de aptidão de águas (EAA). O gráfico correspondente está apresentado na figura 14, tendo sido foram recolhidos os desempenhos nas EAA realizados e posteriormente verificado se o laboratório estava dentro dos limites satisfatórios. No caso de algum desempenho realizado ser considerado insatisfatório, era aberta uma ficha de ação corretiva para avaliar os possíveis origens do erro.

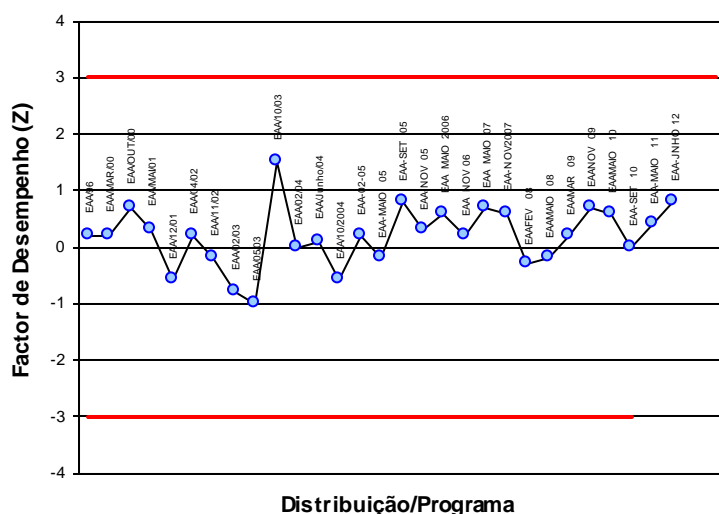


Figura 14 – Gráfico de desempenho dos EAA para o método pH

Através da análise do gráfico apresentado na figura 14, pode-se concluir que o método apresenta resultados satisfatórios para a veracidade nos EAA participados demonstrando que o método não apresenta tendências que denotem erros sistemáticos.

7.1.5 Cartas de aceitação para o método pH

As cartas de aceitação constituem uma ferramenta poderosa para a validação de um método. Assim foram realizadas cartas de aceitação baseadas nas medições de padrões de pH 7.

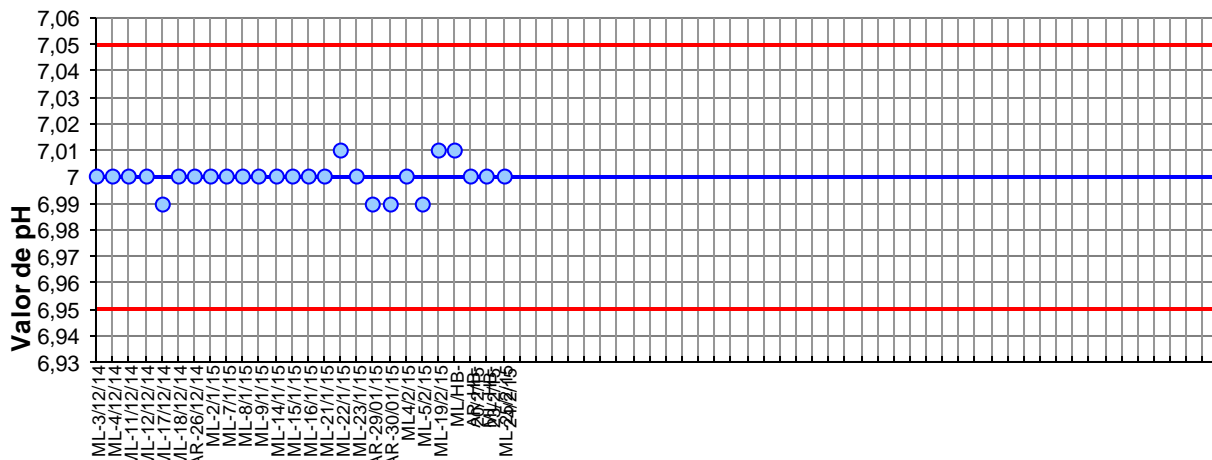


Figura 15 – Cartas de aceitação para o método pH

Após análise da carta de controle da figura 15, verifica-se que a distribuição dos valores ao longo da mesma pode ser ajustada estreitando os limites da mesma (por exemplo para o limite de aceitação de $\pm 0,3$).

7.1.6 Cartas de controle para o método pH

As cartas de controle constituem uma ferramenta poderosa para a validação de um método e para o controle de qualidade interno (CQI). Assim foram realizadas cartas de amplitudes para duplicados de amostra (figura 16). Conclui-se que os valores da carta encontram-se bem distribuídos e que a carta não necessita de ajustes.

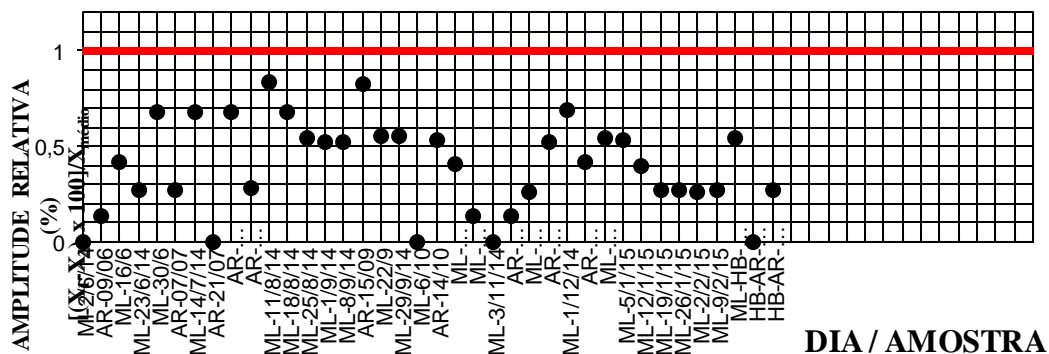


Figura 16 – Cartas de duplicados de amostra para o método pH

7.2. Validação do método de ensaio Dureza Total

Para validar o método da Dureza Total avaliada por complexometria usando EDTA foram feitos estudos de precisão intermédia, repetibilidade, LQ, seletividade, veracidade, incerteza e traçadas cartas de controlo.

7.2.1 Estudo da Repetibilidade do método da Dureza Total

Para avaliar a repetibilidade do método Dureza Total foi feito um estudo de uma amostra no mesmo dia (14/11/2014) e em condições idênticas para um padrão de 10 °F.

Tabela 14 – Resultados experimentais da repetibilidade para o método Dureza Total

Nº ensaio	Dureza total (°F)
1	10,20
2	9,96
3	10,25
4	10,40
5	9,96
6	9,96
7	10,16
8	9,92
9	10,20
10	10,24
Média (°F)	10,13
Desvio padrão (°F)	0,16
CV (%)	1,61
ER (%)	1,27
Incerteza expandida (%)	12,5

O método apresenta valores satisfatórios para a repetibilidade uma vez que a um nível de confiança de 95 % o valor de CV são inferiores a incerteza expandida (12,5%). A incerteza expandida foi obtida pela abordagem ISO 11352 baseada em ensaios de aptidão.

7.2.2. Estudo a precisão intermédia do método Dureza Total

Para avaliar a precisão intermédia foram analisadas 10 soluções padrão independentes com o padrão de 10 °F.

Tabela 15 – Resultados experimentais da precisão intermédia para o método Dureza Total

<i>Data</i>	<i>°F</i>
08/07/2014	10,01
05/08/2014	10,01
24/09/2014	10,12
14/10/2014	10,30
29/10/2014	10,06
04/11/2014	10,13
14/11/2014	10,05
01/12/2014	10,81
06/01/2015	9,94
03/02/2015	10,22
Média (°F)	10,16
Desvio padrão (°F)	0,25
Coefficiente de variação (%)	2,46
ER (%)	1,64
Incerteza expandida (%):	12,5

Os valores obtidos de CV e Desvio Padrão foram comparados com a incerteza expandida, para isso foram multiplicados por dois para serem comparados ao mesmo nível de confiança, isto é aproximadamente 95% . Conclui-se que o método apresenta valores satisfatórios uma vez que são inferiores a incerteza expandida.

7.2.3 Estudo do limite de quantificação para o método Dureza Total

Para validar o limite de quantificação teórico foi feito um estudo em condições de precisão intermédia para um padrão de 0,5 °F. Este valor corresponde ao valor máximo admissível LQ para Águas de Consumo Humano pelo decreto-lei nº 306/2007.

O valor de LQ estudado considera-se válido uma vez que, apresenta valores de CV e ER (multiplicados por 2) satisfatórios face a incerteza expandida para um nível de confiança de aproximadamente de 95%.

Tabela 16 – Resultados experimentais para a validação do LQ

Data	Dureza total (°F)
08/07/2014	0,50
05/08/2014	0,50
24/09/2014	0,52
14/10/2014	0,51
29/10/2014	0,52
04/11/2014	0,50
14/11/2014	0,51
01/12/2014	0,51
06/01/2015	0,51
03/02/2015	0,51
Média (°F)	0,51
Desvio Padrão (°F)	0,01
CV (%)	1,07
ER (%)	1,60

7.2.4 Estudo da seletividade para o método da Dureza Total

A seletividade do método foi avaliada através da realização de teste de recuperação. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 17. Seguidamente foi efetuado um teste t (ver tabela 17).

Tabela 17 – Resultados experimentais da Dureza Total para avaliação da seletividade

Data	C. amostra real (°F)	C. amostra fortificada (°F)	C. Padrão (°F)	V padrão adicionada (mL)	V total amostra (mL)	Fator diluição	Taxa de recuperação (%)
05/08/2014	10,311	12,527	2,500	5,0	200	1,025	101,19
05/08/2014	10,311	12,483	2,500	5,0	200	1,025	99,39
14/10/2014	11,245	13,474	2,500	5,0	200	1,025	102,63
29/10/2014	19,868	21,819	2,500	5,0	200	1,025	99,84
29/10/2014	19,868	21,938	2,500	5,0	200	1,025	104,74
04/11/2014	6,880	9,060	2,500	5,0	200	1,025	96,26
14/11/2014	1,840	4,210	2,500	5,0	200	1,025	99,01
19/11/2014	1,903	4,133	2,500	2,500	100	1,025	93,33
01/12/2014	5,530	6,820	1,250	2,500	200	1,013	110,02
03/02/2015	9,360	11,340	2,500	5,000	200	1,025	90,54

Tabela 18 – Valores utilizados na avaliação da seletividade do método Dureza Total

Parâmetro	Valor
Média (°F)	99,70
Desvio padrão (°F)	5,57
CV (%)	5,59
Teste t experimental	0,05
t tabelado	2,26

Com o t experimental é inferior ao t tabelado, estatisticamente não existem evidências de desvios significativos e dado que o histórico de valores está compreendido dentro das especificações de recuperações definidas nos documentos normativos base, considera-se então que o método é seletivo.

7.2.5 Avaliação da veracidade para o método Dureza Total

Para avaliar a veracidade do método Dureza Total foi feito um levantamento do desempenho dos EAA. O gráfico correspondente está apresentado na figura 17 a partir dos desempenhos recolhidos nas EAA realizados e posteriormente verificado se o laboratório estava dentro dos limites satisfatórios.

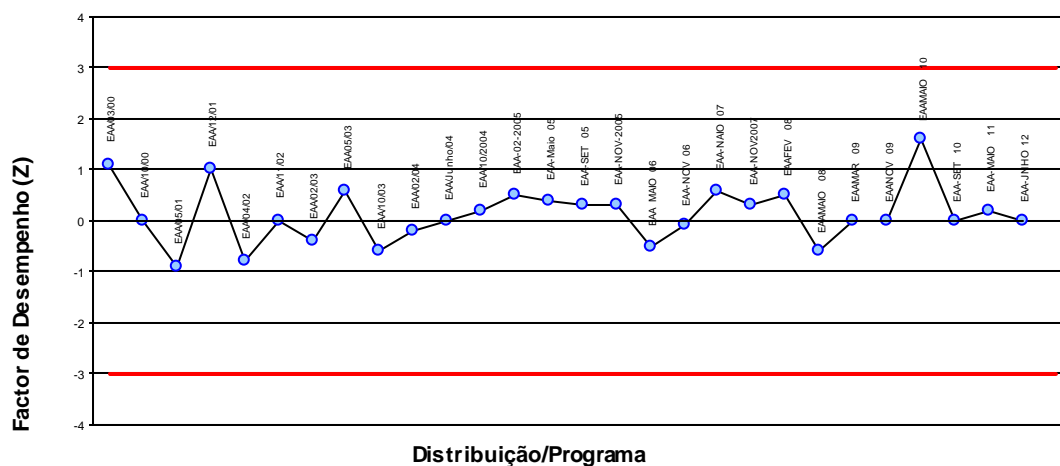


Figura 17 –Gráfico de desempenho em EAA para o método Dureza Total

Através do gráfico apresentado na figura 17, pode-se concluir que o método apresenta resultados satisfatórios para a veracidade nos EAA participados e conclui-se que o método não apresenta erros sistemáticos.

7.2.6 Cartas de aceitação para o método Dureza Total

As cartas de aceitação constituem uma ferramenta poderosa para a validação de um método. Assim foi realizada uma carta de aceitação para um padrão de controle de valor 10 °F, que se encontra apresentada na figura 18.

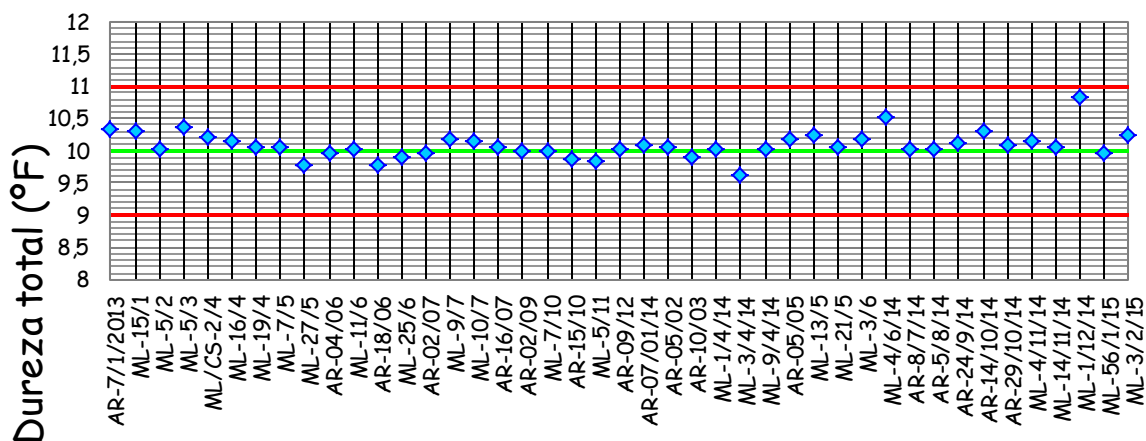


Figura 18 – Cartas de aceitação para o método Dureza Total

A carta de aceitação da figura 18 apresenta valores com uma distribuição aceitável.

7.2.7 Cartas de controlo para o método Dureza Total

As cartas de controlo constituem uma ferramenta poderosa para a validação de um método e do CQI. Assim foram realizadas cartas de amplitudes para os duplicados de amostra como a apresentada na figura 19.

Esta carta deve ser revista uma vez que apresenta uma tendência monótona com 7 pontos sucessivos maiores indicando que os valores não seguem uma distribuição normal [31]. Esta carta pode ser traçada novamente com novos valores ou então passada a uma carta de aceitação.

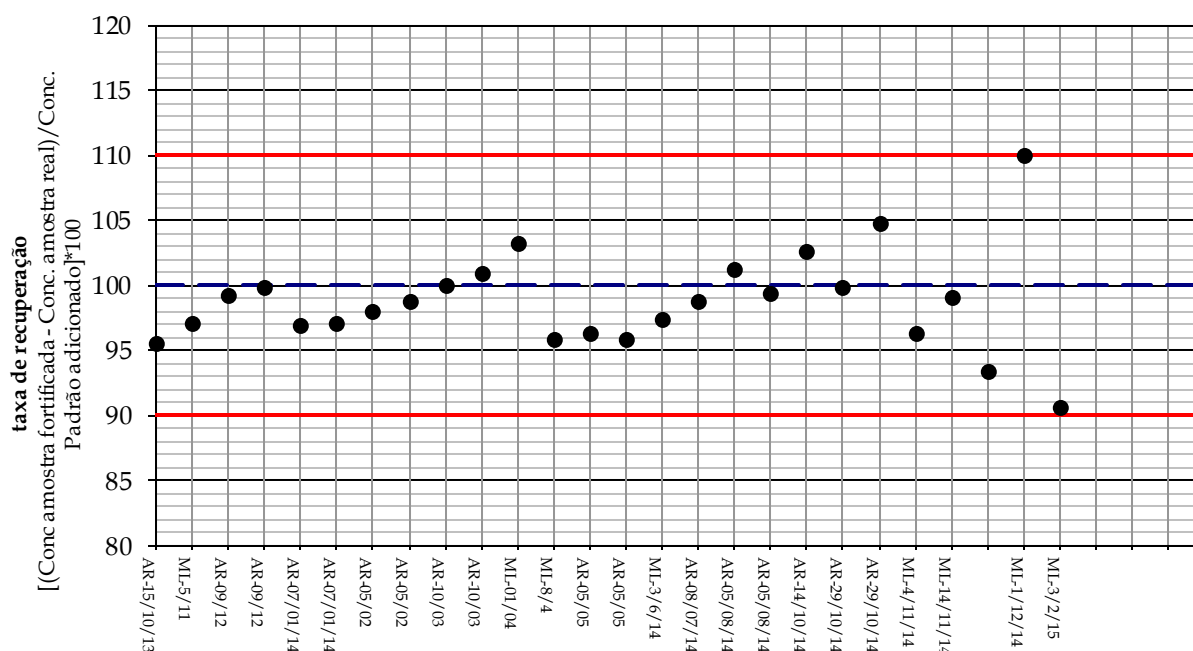


Figura 19 – Cartas de controlo para o método Dureza Total

7.3 Validação do método de determinação de Ferro

Com o objetivo de validar o método Ferro Total por espectrofotometria de absorção molecular foram feitos estudos da gama de trabalho, LD, LQ e respetiva validação, repetibilidade, precisão intermédia, linearidade, incerteza e cartas de controlo.

Antes de proceder a validação foi feita a validação do Software do Auto analisador utilizado no método de ensaio para verificar o seu estado operacional.

7.3.1 Valores dos limiares analíticos para o método Ferro

Para estabelecer os valores dos limiares analíticos foi traçada uma curva de calibração com 4 soluções padrões mais um branco (tabela 19) e posteriormente efetuada a curva de calibração (figura 19).

Tabela 19 – Valores da Curva de Calibração para o método Ferro

Concentração (µg/L)	Altura do pico (A)
0,0	-23,33
0,05	279
0,2	1025
0,3	1580
0,4	2080

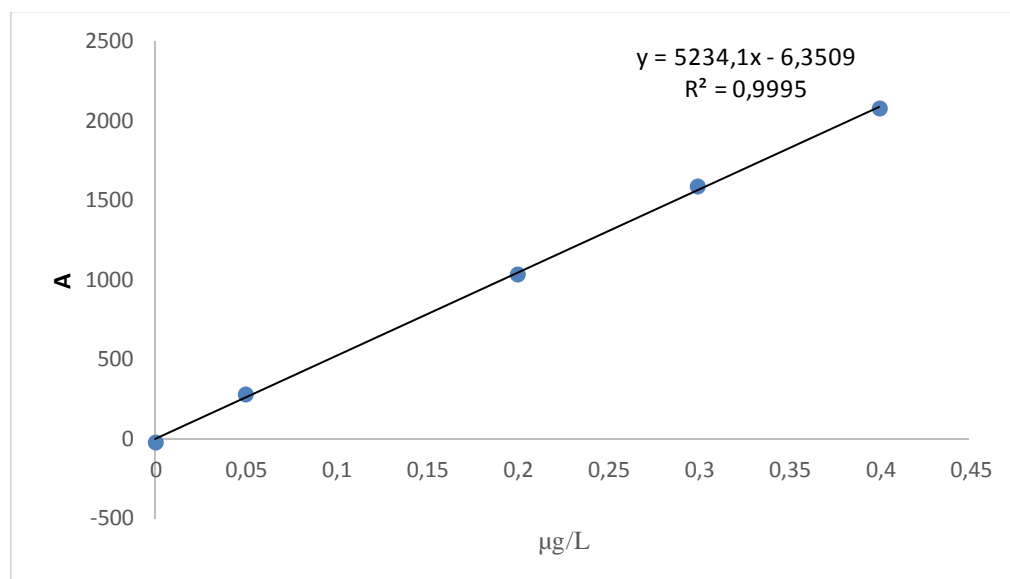


Figura 20 – Curva de Calibração para o método Ferro

A partir da análise da figura 20 e comparando com os valores fornecidos pelo Auto analisador ($Y = -6,35 + 5234,08 x$) com os obtidos experimentalmente conclui-se que o *software* se encontrava validado. Procedeu-se a determinação do LD e LQ apresentados na tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros estatísticos e limiares analíticos da curva de calibração do método Ferro

Parâmetro	Valor
Declive (L/μg)	5234,13
Ordenada origem	-6,35
Coefficiente correlação	0,9995
S_{y/x}	21,60
S_a	1,75
S_b (L/μg)	64,54
LD (μg/L)	0,014
LQ (μg/L)	0,041

7.3.2 Gama de trabalho para o método Ferro

Para avaliar se a gama de trabalho estava ajustada foi feito um estudo em condições de repetibilidade (24/03/2015) ao 1º padrão e ao último padrão, e seguidamente comparado o F tabelado com o F experimental.

Tabela 21 - Resultados experimentais do método Ferro para avaliação da Gama de trabalho

Nº Ensaio	C = 0,05 μg/L	C = 0,4 μg/L
1	840	2660
2	845	2665
3	836	2656
4	844	2659
5	843	2665
6	846	2662
7	842	2664
8	846	2669
9	841	2657
10	856	2651
Média	843,9	2660,8
Variâncias	27,4	28,0

Como o valor de F tabelado (5,35) é superior ao experimental (1,02), estatisticamente a análise de

variâncias evidencia que a gama de trabalho encontra-se ajustada e adequada ao uso.

7.3.3. Validação do LQ para o método Ferro

Com o objetivo de validar o LQ experimental de 0,50 µg/L (valor estipulado no nº decreto-lei 306/2007) foi feito um estudo em condições de precisão intermédia, por análise de padrões independentes com essa concentração e posterior estudo do CV e do ER.

Tabela 22 - Resultados experimentais do método Ferro para validação do LQ

Data	Valores Experimentais (A)
12/12/2014	53
06/02/2015	53
21/02/2015	53
27/03/2015	54
04/04/2015	50
10/04/2015	50
09/05/2015	51
16/05/2015	51
05/06/2015	50
Média	51,67
Desvio padrão	1,58
CV (%)	3,06
ER (%)	3,33
Incerteza expandida (%)	16,4

O valor de LQ estudado considera-se como válido uma vez que apresenta valores de CV e ER (multiplicados por 2) satisfatórios face a incerteza expandida (16,4%) que foi calculada de acordo com a expressão 24, para um nível de confiança de aproximadamente de 95 %. A incerteza expandida foi obtida pela abordagem ISO 11352 baseada em ensaios de aptidão.

7.3.4 Estudo da repetibilidade para o método Ferro

Para avaliar a repetibilidade do método foi feito um estudo a uma amostra (21/11/2014) em condições idênticas e posterior comparação com o CV.

Tabela 23 – Resultados experimentais do método Ferro para a avaliação da repetibilidade

Nº ensaio	µg/L Fe
1	535
2	537
3	540
4	541
5	553
6	547
7	546
8	541
9	549
10	539
Média	543
Desvio padrão	5,71
CV (%)	1,05

O método apresenta valores satisfatórios para a repetibilidade uma vez que a um nível de confiança de 95 % o valor de CV são inferiores a incerteza expandida (16,4%).

7.3.5 Estudo da precisão intermédia para o método Ferro

Para avaliar a precisão intermédia foram analisadas 10 soluções padrão independentes com o padrão de 200 µg/L (ver tabela 24).

Os valores obtidos de CV e Desvio Padrão foram comparados com a incerteza expandida, e conclui-se que o método apresenta valores satisfatórios uma vez que são inferiores a incerteza expandida que foi calculada pela expressão 24.

Tabela 24 - Resultados experimentais do método Ferro para avaliação da precisão intermédia

Data	µg/L Fe
03/09/2014	198
07/09/2014	203
13/10/2014	204
15/10/2014	204
15/10/2014	202
2/11/2014	210
15/11/2014	205
30/11/2014	202
5/12/2014	206
20/12/2014	196
4/1/2015	192
11/1/2015	202
25/1/2015	196
06/02/2015	203
15/02/2015	196
17/02/2015	204
3/03/2015	205
Média	201,29
Desvio Padrão	4,61
CV (%)	2,29
ER (%)	0,65
Incerteza expandida (%)	16,4

7.3.6 Estudo da Seletividade para o método Ferro

A seletividade do método foi avaliada através da realização de teste de recuperação e os valores obtidos estão apresentados na tabela 25. Seguidamente foi utilizado o teste t para comparar o valor médio experimental com o tabelado.

A taxa de recuperação média foi de 98,08 % com um desvio padrão de 4,7%, correspondente a um CV de 4,8%.

Com o t experimental (0,41) é inferior ao t tabelado (2,16), estatisticamente não existem desvios significativos e dado que o histórico de valores está compreendido dentro das especificações de recuperações definidos nos documentos normativos base, considera-se então que o método é seletivo.

Tabela 25 - Resultados experimentais do método Ferro para avaliação da recuperação

Data	C. amostra (µg/L)	C. amostra fortificada (µg/L)	C. Padrão (µg/L)	Taxa de recuperação (%)
02/01/2015	0,000	0,212	0,20	106
02/01/2015	0,101	0,298	0,20	99
09/01/2015	0,057	0,297	0,25	96
09/01/2015	0,052	0,240	0,20	94,1
09/01/2015	0,057	0,296	0,25	95,5
09/01/2015	0,053	0,236	0,20	91,5
15/01/2015	0,057	0,284	0,25	91
15/01/2015	0,051	0,239	0,20	94
05/02/2015	0,000	0,207	0,20	104
05/02/2015	0,053	0,245	0,20	96

7.3.7 Avaliação da veracidade para o método Ferro

Para avaliar a veracidade do método Ferro foi feito um levantamento do desempenho dos EAA e na figura 21 está apresentado o gráfico correspondente.

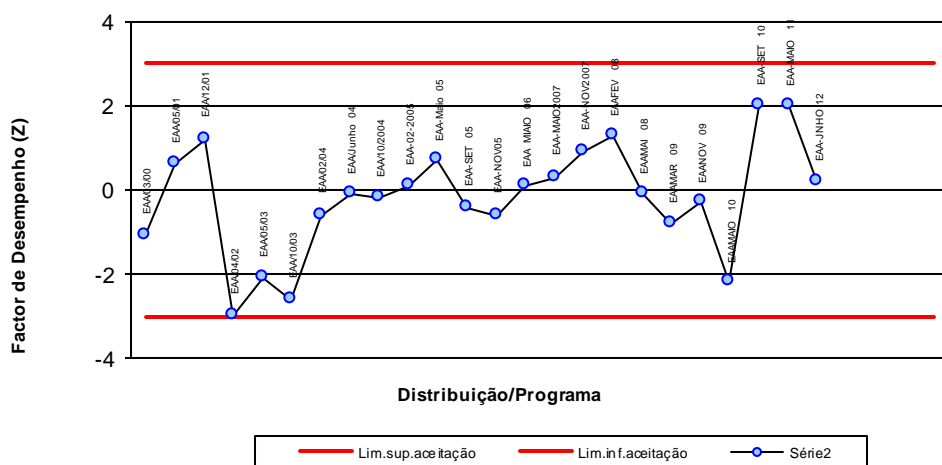


Figura 21 - Gráfico do desempenho dos EAA para o método Ferro

Os desempenhos nas EAA realizados foram recolhidos e foi verificado se o laboratório estava dentro dos limites satisfatórios. Através da análise do gráfico da figura 21, pode-se concluir que o método apresenta resultados satisfatórios para a veracidade nos EAA participados assim, considera-se que o método não apresenta erros sistemáticos.

7.3.8 Avaliação da Linearidade para o método Ferro

Para avaliar a função, linear ou de segundo grau, que melhor se ajusta aos pontos experimentais foi efetuado o teste de Mendel [12]. Neste teste a partir de um conjunto de pares ordenados, calcula-se para a função de calibração linear e a função de calibração não linear, os respetivos desvios-padrões residuais. Seguidamente é calculada a diferença das variâncias DS2 para avaliar o valor de PG que é comparado com o F tabelado [12].

Como o valor de PG (0,09) foi inferior a F tabelado (19,16), conclui-se que a função de calibração é linear.

7.3.9 Cartas de aceitação para o método Ferro

Como as cartas de aceitação constituem uma ferramenta poderosa para a validação de um método, foi realizada uma carta de aceitação para o padrão controle 0,200 mg/L, que se encontra apresentada na figura 22.

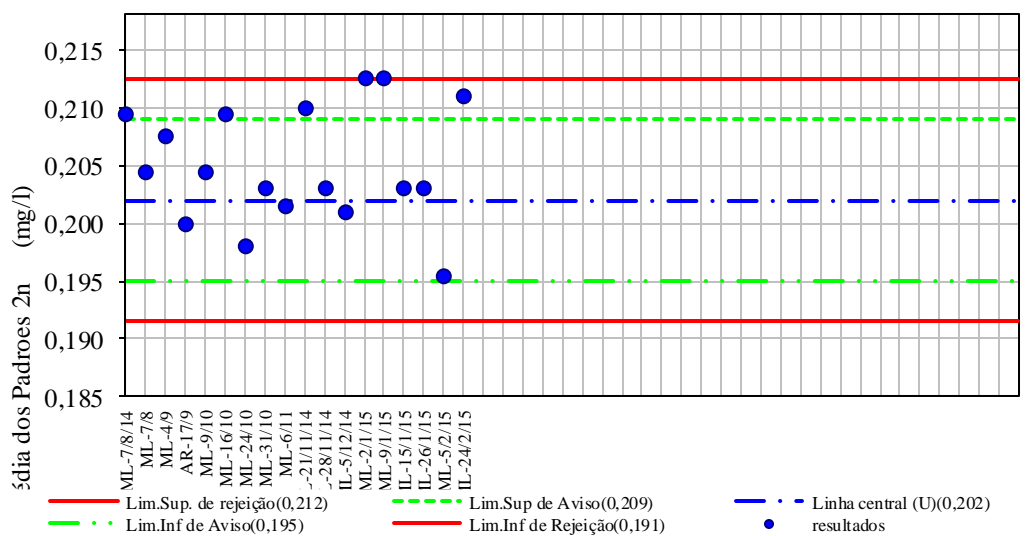


Figura 22 - Cartas de aceitação para o método Ferro

Da análise da figura 22, verifica-se que a carta apresenta valores bem distribuídos.

7.3.10 Cartas de controlo para o método Ferro

Foram realizadas cartas de amplitudes para os duplicados de amostra e na figura 22 apresenta-se um exemplo de carta de amplitudes na qual se pode verificar que os valores seguem uma distribuição normal e estão bem distribuídos.

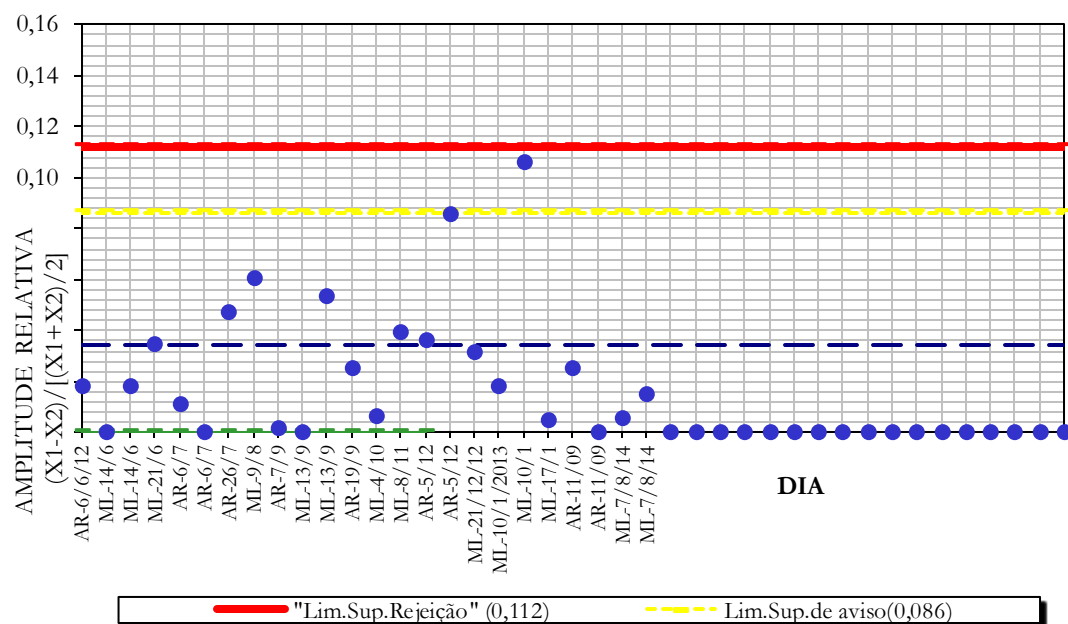


Figura 23 - Cartas de controlo para o método Ferro

8. Estudo comparativo da avaliação da incerteza

Para avaliar a melhor abordagem a aplicar no laboratório foi calculada a incerteza para cada método da área das águas de consumo humano pelas três diferentes abordagens de cálculo. Para isso foram recolhidos os últimos valores dos ensaios interlaboratoriais e posteriormente feito o cálculo da incerteza. Neste estudo, as incertezas relativas foram calculadas em folhas de Excel utilizadas apenas para o controle de qualidade interno do laboratório. Em caso de ser necessário facultá-las ao cliente estas são passadas a incertezas absolutas com o número máximo de dois algarismos significativos. É importante referir também que todas as folhas de cálculo foram validadas.

8.1 Resultados experimentais pela ISO 11352

Na tabela 26 estão apresentados os valores relativos ao parâmetro amónia que foram utilizados para avaliar a veracidade.

Tabela 26 - Resultados para o cálculo da veracidade ("Bias") do parâmetro amónia pela ISO 11352

Distribuição	Valor Lab. (mg/L)	Valor Ref. (mg/L)	Bias (%)	RSD (%)	Nº Lab.	BIAS ² (%)	uCref (%)
EAA MAI 2007	0,226	0,220	2,73	9,10	71	7,44	1,35
EAA NOV 2009	0,427	0,420	1,67	6,98	53	2,78	1,20
EAA MAI 2010	0,490	0,520	-5,77	7,69	54	33,28	1,31
EAA SET 2010	0,770	0,750	2,67	8,00	61	7,11	1,28
EAA maio 2011	0,925	0,840	10,12	0,072	48	102,40	0,01
EAA Junho 2012	0,468	0,500	-6,40	7,84	57	40,96	1,30

De seguida é exemplificado o cálculo da incerteza da veracidade para o parâmetro amónio e em que em primeiro lugar é calculado o valor do "Bias" % para cada ensaio (caso do EAA Maio de 2007). O cálculo foi efetuado a partir da expressão 10:

$$Bias (\%) = \frac{(valor\ Lab - Valor\ Ref)}{Valor\ Ref} * 100 = 2,73 \%$$

Enquanto o valor da incerteza associada ao valor de referência uCref (%) foi de 1,35% calculado a partir da expressão 20.

Foi necessário calcular ainda o Drms e ub recorrendo às expressões 18 e 17 respetivamente. O $\overline{uCref}(\%)$ foi calculada pela média dos valores uCref %. Na tabela 27, resume-se os valores obtidos baseados na metodologia ISO 11352.

Tabela 27 – Valores de Drms, u(Cref) e ub avaliados baseados na metodologia ISO 11352

Drms do Bias (%)	u(Cref) (%)	Ub (%)
5,69	1,07	5,79

Para o cálculo da precisão intermédia, recorreu-se a análise dos PC de valores 0,10 e 0,05 mg/l.

Tabela 28 – CV para o PC analisados em condições de precisão intermédia

PC (mg/L)	CV (%)
0,10	3,32
0,05	4,80

Para o valor de U_{range} optou-se pela pior estimativa ou seja, maior componente de dispersão ou seja 4,8 %.

O valor dos critérios de aceitação das cartas de duplicados de amostra foi estabelecido em 15% e considerando uma distribuição retangular esse valor foi dividido por raiz quadrada de 3, obtendo-se $U_{w,stand} = \frac{15}{\sqrt{3}} = 8,66 \%$.

O valor de Incerteza associada a reprodutibilidade, U_w, foi de 9,90 % (expressão 15), a incerteza combinada, U_c, foi de 11,47% (expressão 22) enquanto a incerteza expandida, U, foi estimada em 23% (expressão 23).

Seguidamente na tabela 29 estão apresentados os resultados obtidos para os métodos em estudo pela abordagem ISO 11532.

Tabela 29 - Resultados obtidos para os parâmetros estudados pela abordagem ISO 11352

Parâmetro	(Bias) %	Incerteza da precisão intermédia (%)	Incerteza combinada (%)	Incerteza expandida (%)
Alcalinidade	3,71	4,12	5,55	11
Cálcio	6,74	3,42	7,56	15
Cianetos	5,43	6,37	8,37	17
Condutividade	1,59	2,39	2,87	6
Cloretos	3,72	2,29	4,36	9
Dureza Total	5,05	3,69	6,26	13
Ferro	3,29	7,53	8,22	16
Fosfatos	5,22	6,38	8,25	17
Nitratos	3,53	4,85	6	12
Nitritos	7,19	4,87	8,69	17
oxidabilidade	5,73	3,58	6,76	14
pH	2,02	2,9	3,54	7,1
Potássio	6,87	6,48	9,44	19
TOC	7,49	5,79	9,47	19
SDT	3,82	1,42	4,08	8,2
Sílica	4,58	3,2	5,59	11
Sódio	4,08	4,72	6,24	13
SST	5,43	10,41	11,74	24
Sulfatos	7,96	5,93	9,93	20

8.2 Resultados experimentais pela abordagem Nordtest TR 537

Na tabela 30 estão apresentados os valores relativos ao parâmetro amónia que foram utilizados para avaliar a veracidade.

Tabela 30 - Resultados para o cálculo da veracidade ("Bias") do parâmetro amónia pela Nordtest

Distribuição	Val Lab (mg/L)	Val Ref (mg/L)	Bias (%)	RSD (%)	Bias ² (%)	Nº Lab	RSD ² (%)	NºLab.-1	RSD2* Nº LAB-1
EAA MAI 2007	0,226	0,220	2,73	9,10	7,44	71	82,64	70	5785,12
EAA NOV 2009	0,427	0,420	1,67	6,98	2,78	53	48,67	52	2513,10
EAA MAI 2010	0,490	0,520	-5,77	7,69	33,28	54	59,17	53	3136,09
EAA SET 2010	0,770	0,750	2,67	8,00	7,11	61	64,00	60	3840,00
EAA MAI 2011	0,925	0,840	10,12	0,072	102,40	48	0,01	47	0,25
EAA JUNH 2012	0,468	0,500	-6,40	7,84	40,96	57	61,51	56	3444,83

De seguida é exemplificado o cálculo da incerteza da veracidade para o parâmetro amónio e em que em primeiro lugar é calculado o valor do "Bias" % para cada ensaio (caso do EAA Maio de 2007). O cálculo é efetuado da mesma forma que na ISO 11352.

Foi necessário calcular ainda o Drms do Bias, $u(\text{Cref})$ e $U(\text{bias})$ recorrendo às expressões 29, 31 e 28 respetivamente (tabela 31).

Tabela 31 - Valores de Drms, $u(\text{cref})$ da metodologia Nordtest

Drms do Bias (%)	$u(\text{Cref})$ (%)	$U(\text{bias})$ %
5,69	1,21	5,82

Para o cálculo da precisão intermédia, recorreu-se a análise dos PC de valores 0,10 e 0,05 mg/L (tabela 28). Nesta metodologia tanto o U_{range} como $U_{\text{w,stand}}$ são calculados como na abordagem ISO 11352.

O valor de Incerteza associada a reprodutibilidade, U_{w} , foi de 8,66 % (pior estimativa), a incerteza combinada, U_{c} , foi de 10,43 (expressão 22) enquanto a incerteza expandida, U , foi estimada em 21% % (expressão 23).

Seguidamente na tabela 32 vão ser apresentados os resultados obtidos para os métodos em estudo pela abordagem Nordtest TR 537.

Tabela 32 - Resultados experimentais pela abordagem Nordtest TR 537

Parâmetro	Bias %	Incerteza da precisão intermédia (%)	Incerteza combinada (%)	Incerteza expandida (%)
Alcalinidade	3,70	4,09	5,51	11
Cálcio	6,74	2,89	7,33	15
Cianetos	5,44	4,58	7,12	14
Condutividade	1,62	2,32	2,84	5,7
Cloretos	3,73	2,2	4,33	8,7
Dureza Total	5,07	2,89	5,83	12
Ferro	3,29	6,90	7,64	15
Fosfatos	5,22	6,1	8,03	16
Nitratos	3,63	4,67	5,91	12
Nitritos	7,21	3,92	8,21	16
oxidabilidade	5,61	3,58	6,66	13
pH	3,11	2,89	4,25	9
Potássio	6,88	5,7	8,93	18
TOC	7,45	4,9	8,92	18
SDT	4,52	1,42	4,73	10
Sílica	4,59	3,07	5,52	11
Sódio	4,03	4,7	6,19	12
SST	5,36	8,66	10,18	20
Sulfatos	8,03	5,6	9,79	20

8.3 Resultados experimentais pela abordagem OGC007 + EA4/16

Na tabela 33 estão apresentados os valores relativos ao parâmetro amónia que foram utilizados para avaliar a veracidade.

Tabela 33 - Resultados para o cálculo da veracidade ("Bias") do parâmetro amónia pela OGC007+EA4/16

Distribuição	Val Lab (mg/L)	Val Ref (mg/L)	Dif (%)	RSD (%)	Dif ² (%)	Nº Lab
EAA MAI 2007	0,226	0,220	2,69	9,10	7,24	71
EAA NOV 2009	0,427	0,420	1,65	6,98	2,73	53
EAA MAI 2010	0,490	0,520	-5,94	7,69	35,29	54
EAA SET 2010	0,770	0,750	2,63	8,00	6,93	61
EAA MAI 2011	0,925	0,840	9,63	0,072	92,77	48
EAA JUNH 2012	0,468	0,500	-6,61	7,84	43,71	57

De seguida é exemplificado o cálculo da incerteza da veracidade para o parâmetro amónio e em que em primeiro lugar é calculado o valor do "Dif" % para cada ensaio (caso do EAA Maio de 2007). O cálculo é efetuado da seguinte forma:

$$Dif = \frac{(valor\ Lab - Valor\ Ref)}{valor\ Ref\ valor\ Lab} * 100 = 2,69 \%$$

O valor da incerteza da veracidade u_b foi de 6,10% calculada através da expressão 32.

Para o cálculo da precisão intermédia, recorreu-se a análise dos PC de valores 0,10 e 0,05 mg/l (tabela 28). Nesta metodologia tanto o U_{range} como $U_{w,stand}$ são calculados como na abordagem ISO 11352.

O valor de Incerteza associada a reprodutibilidade, $U_{w,w}$, foi de 8,66 % (optamos pela pior estimativa), a incerteza combinada, U_c , foi de 10,59 (expressão 22) enquanto a incerteza expandida, U , foi estimada em 21% % (expressão 23).

Seguidamente na Tabela 34 vão ser apresentados os resultados obtidos para os métodos em estudo pela abordagem OGC007+EA4/16.

Tabela 34 - Resultados experimentais pela abordagem OGC007+EA4/16

Parâmetro	Bias %	Incerteza da precisão intermédia (%)	Incerteza combinada (%)	Incerteza expandida (%)
Alcalinidade	1,70	4,09	4,43	8,9
Cálcio	6,6	2,89	7,21	14
Cianetos	5,25	4,58	6,97	14
Condutividade	1,31	2,32	2,67	5,3
Cloretos	3,75	2,2	4,35	8,7
Dureza Total	4,75	2,89	5,55	11
Ferro	2,91	6,90	7,49	15
Fosfatos	5,68	6,1	8,35	17
Nitratos	3,47	4,67	5,82	12
Nitritos	7,66	3,92	8,61	17
oxidabilidade	5,9	3,58	6,91	14
pH	0,99	2,89	3,05	6
Potássio	5,94	5,7	8,24	17
TOC	5,8	4,9	7,59	15
SDT	2,74	1,42	3,08	6,2
Sílica	2,83	3,07	4,18	8,4
Sódio	3,84	4,7	6,07	12
SST	5,44	8,66	10,23	20
Sulfatos	6,4	5,6	8,51	17

8.4. Resultados experimentais para um caso particular de um método de ensaio

Para avaliar a abordagem mais robusta para o laboratório foi feito um estudo comparativo entre as três abordagens de estimativa da incerteza, ao ensaio da determinação de Sulfatos que apresentava um desvio sistemático ao longo dos Ensaios Interlaboratoriais (ECI) realizados.

As folhas de cálculos onde foram avaliadas a incerteza expandida estão apresentados no anexo A.

Os resultados entre as diferentes abordagens para o método Sulfato estão apresentados no gráfico da figura 24.

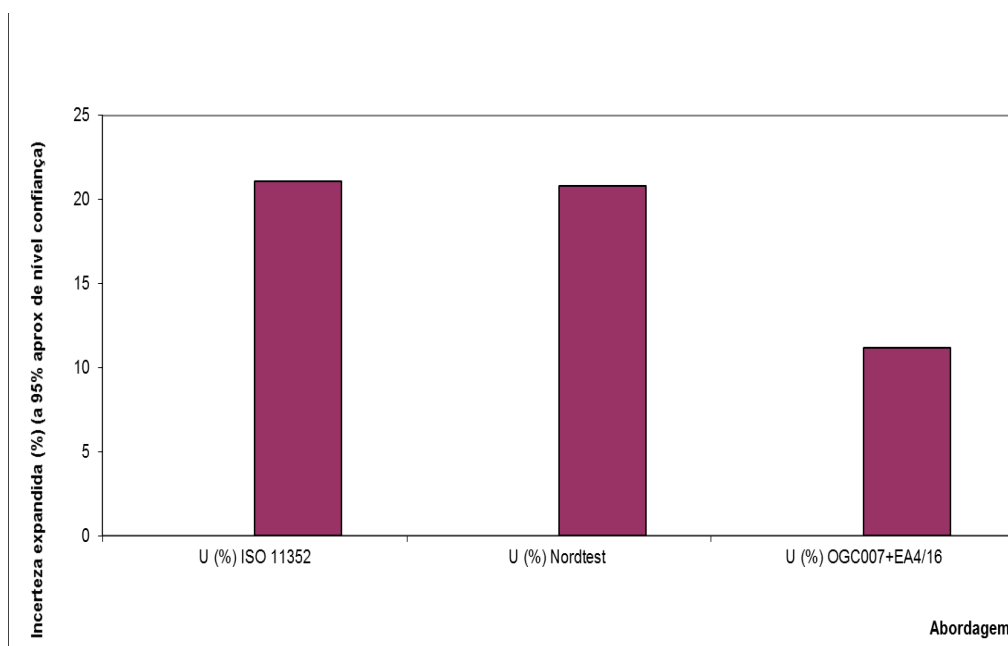


Figura 24 – Comparação da incerteza expandida avaliada pelas diferentes abordagens para o método Sulfato

8.5. Resultados comparativos entre as diferentes abordagens

Para visualizar melhor as diferenças das incertezas expandidas obtidas por cada abordagem, os valores obtidos para cada parâmetro estão apresentados na figura 25.

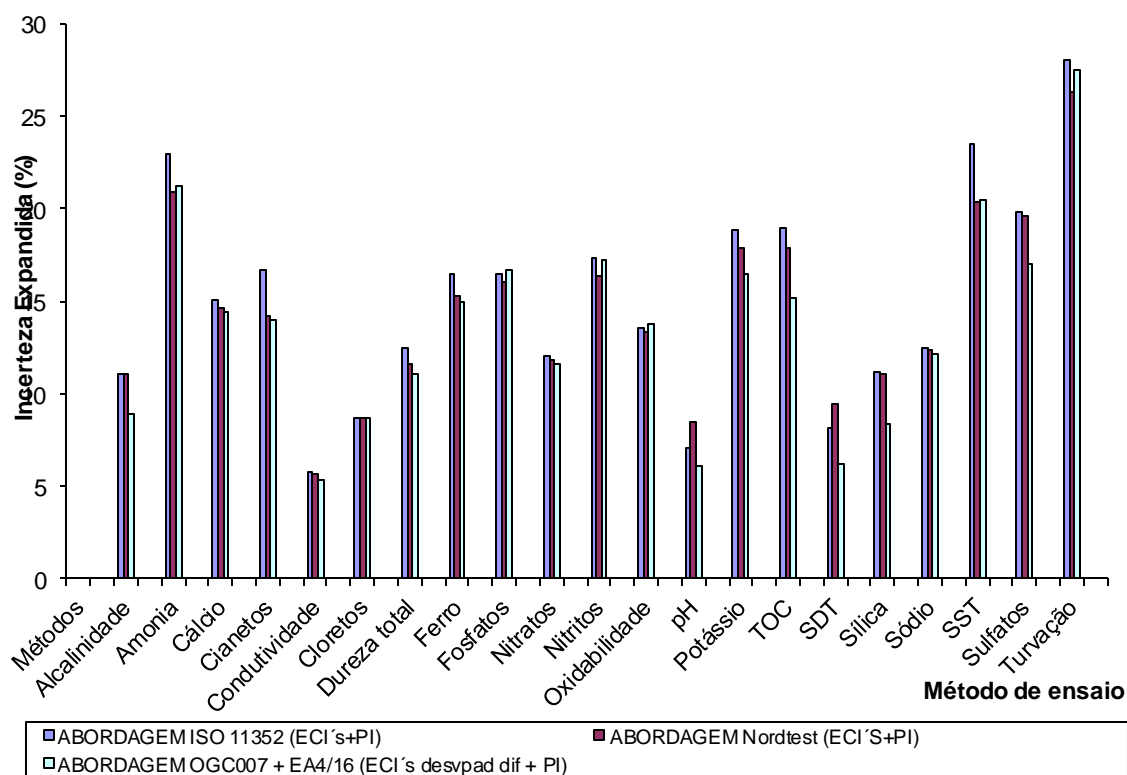


Figura 25 - Gráfico das incertezas expandidas para cada métodos pelas diferentes abordagens

8.6. Validação das incertezas

Após estimadas as incertezas para cada parâmetro analítico, foi necessário proceder à validação das mesmas. Esta validação poderá ser feita de várias maneiras mas neste caso foi feita por comparação do grau de incerteza com a precisão intermédia do método e com as características de desempenho exigidas na legislação, nomeadamente o decreto-lei nº 306/2007. Ao nível da precisão intermédia do método de ensaio, foi estabelecida uma comparação direta (nos diferentes estudos de validação) entre os coeficientes de variação de precisão com a incerteza (para um mesmo nível de confiança), sendo expectável que a incerteza seja superior ou pelo menos não significativamente inferior.

Por outro lado, no decreto-lei estão estabelecidos os níveis de precisão e exatidão máximos admissíveis. Assim, foram efetuados gráficos com o objetivo de verificar se os níveis estão abaixo dos legislados (ver gráficos de 26 a 45).

Para além disso também foi avaliado nestes gráficos se a incerteza combinada cobre todas as incertezas-padrão associadas ao método de ensaio [46].

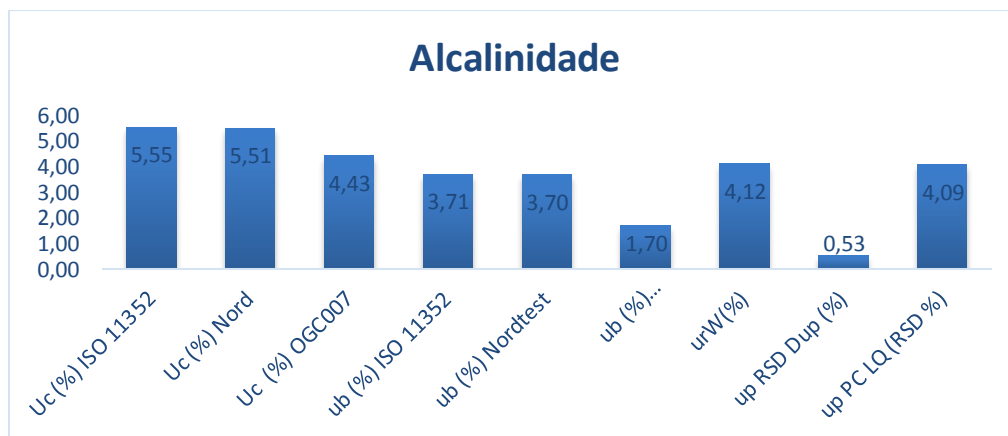


Figura 26 - Gráfico de validação da incerteza para o método Alcalinidade

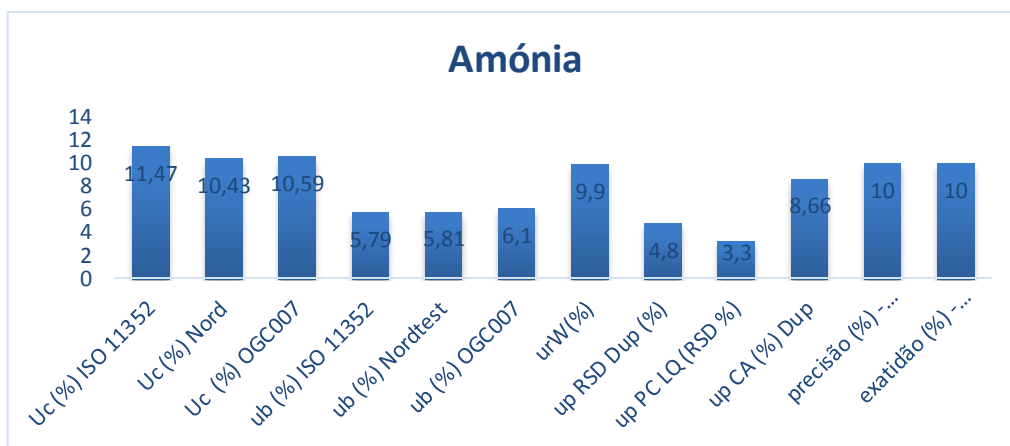


Figura 27 - Gráfico de validação da incerteza para o método Amónia

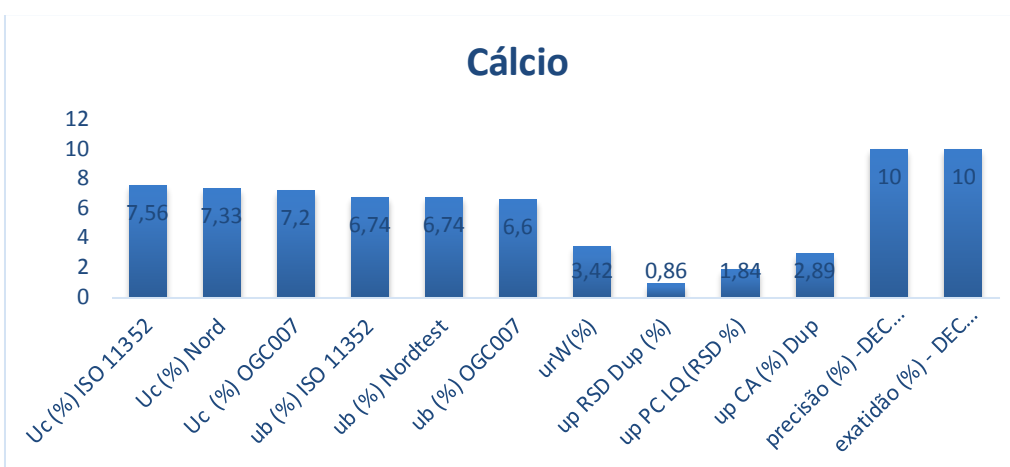


Figura 28 - Gráfico de validação da incerteza para o método Cálcio

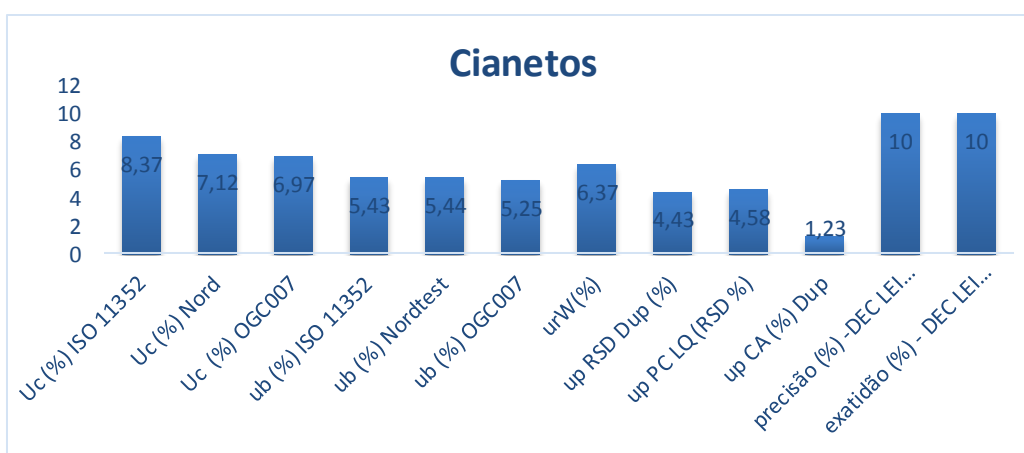


Figura 29 –Gráfico de validação da incerteza para o método Cianetos

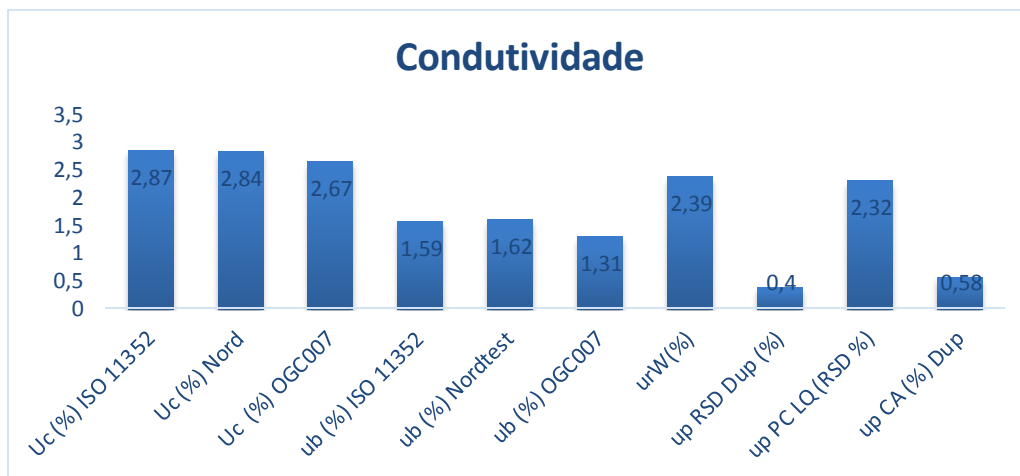


Figura 30 – Gráfico de validação da incerteza para o método Cloretos

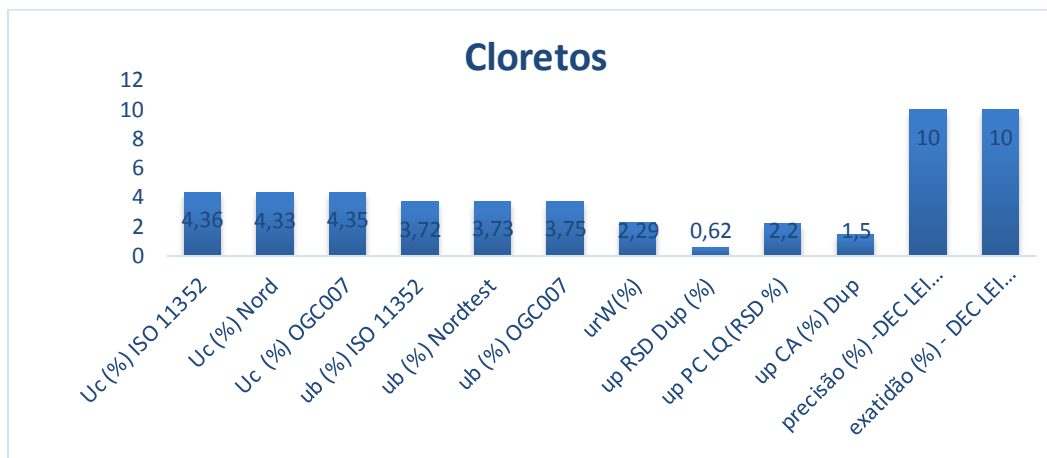


Figura 31- Gráfico de validação da incerteza para o método Cloretos

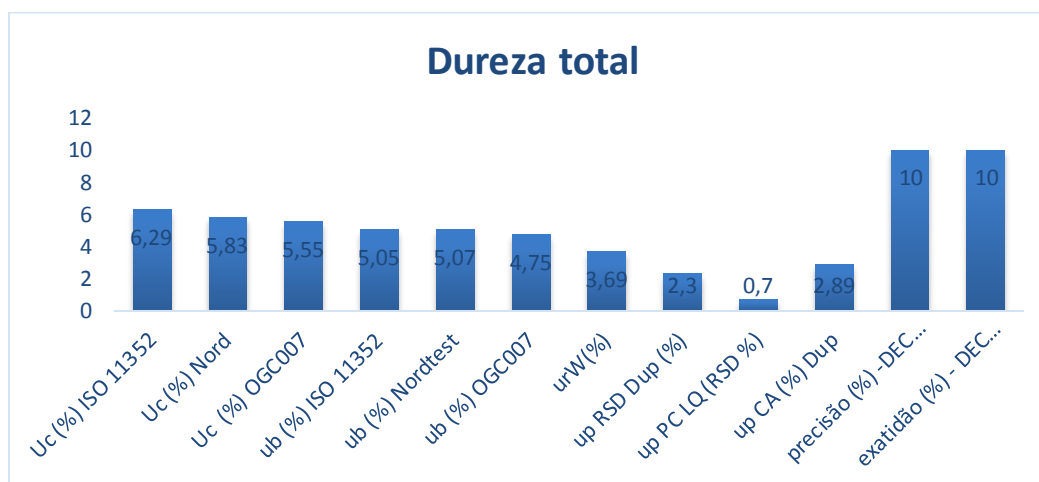


Figura 32 – Gráfico de validação da incerteza para o método Dureza Total

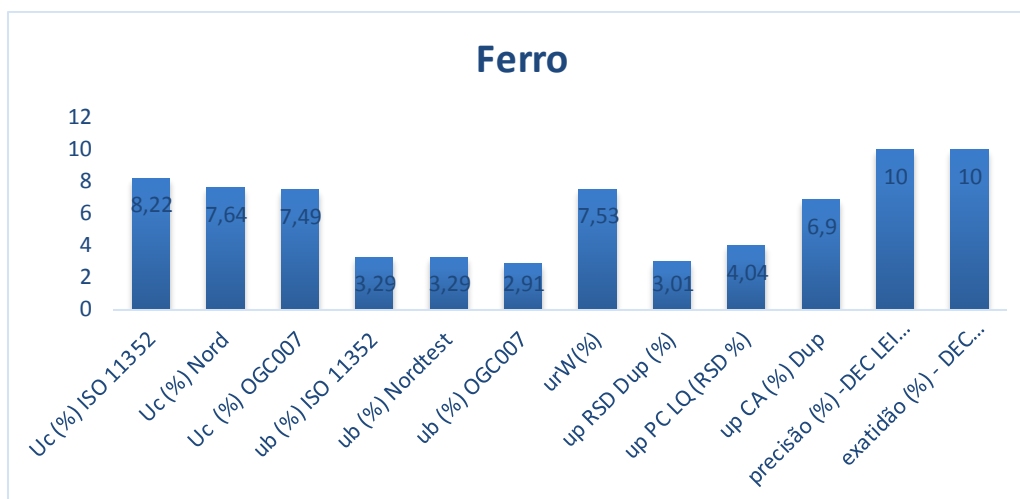


Figura 33 – Gráfico de validação da incerteza para o método Ferro

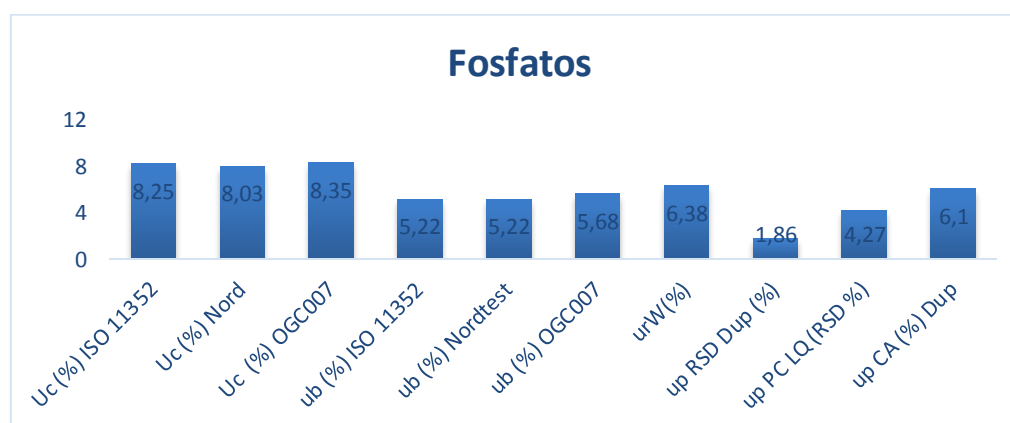


Figura 34 – Gráfico de validação da incerteza para o método Fosfatos

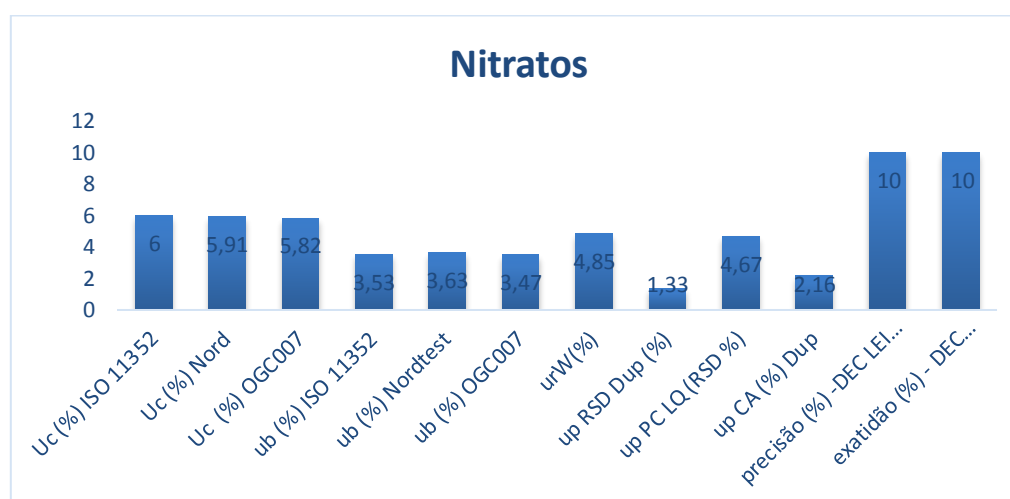


Figura 35 – Gráfico de validação da incerteza para o método Nitratos

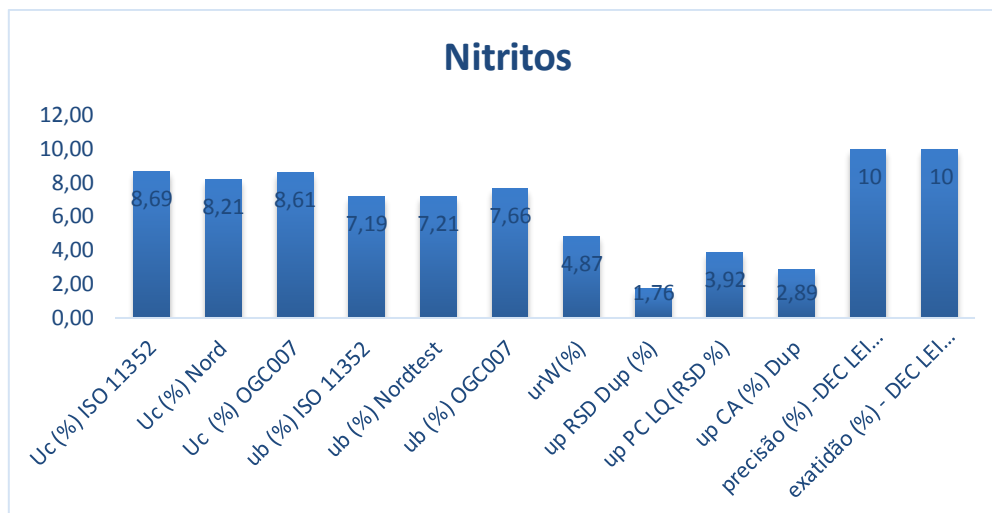


Figura 36 – Gráfico de validação da incerteza para o método Nitritos

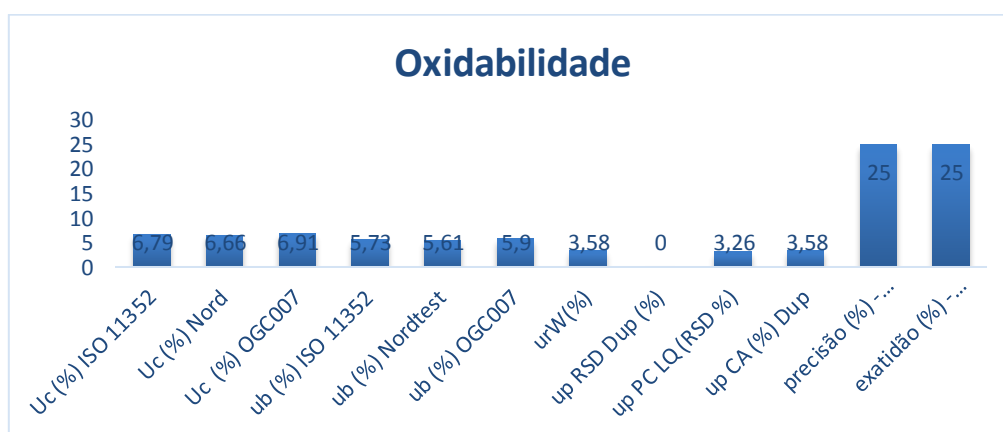


Figura 37 – Gráfico de validação da incerteza para o método Oxidabilidade

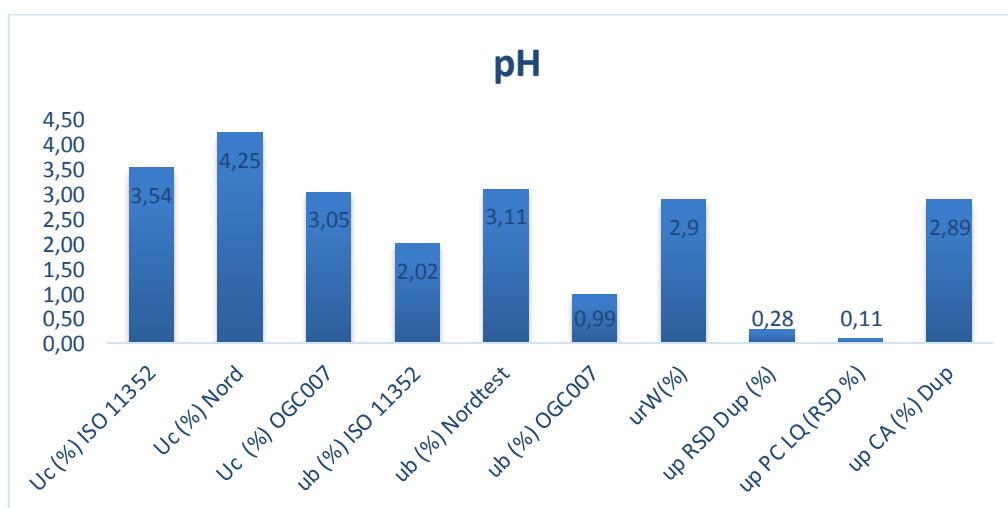


Figura 38 – Gráfico de validação da incerteza para o método pH

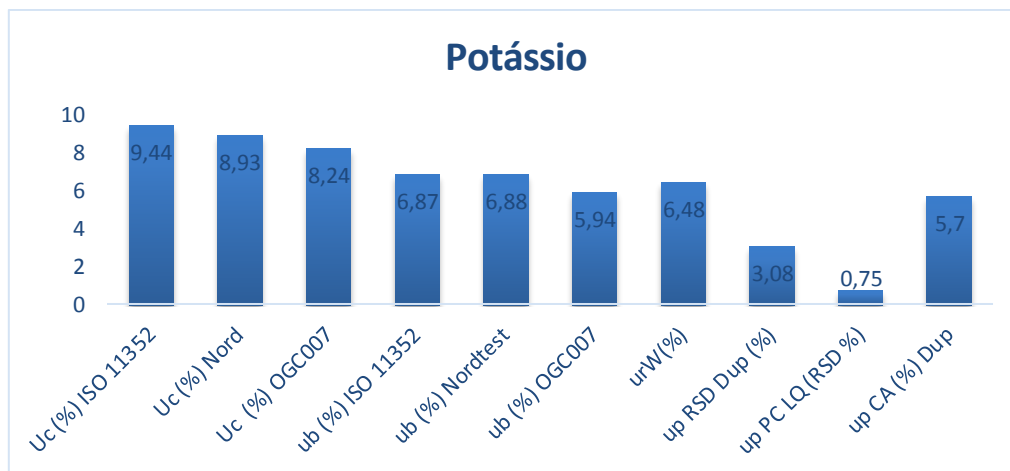


Figura 39 - Gráfico de validação da incerteza para o método Potássio

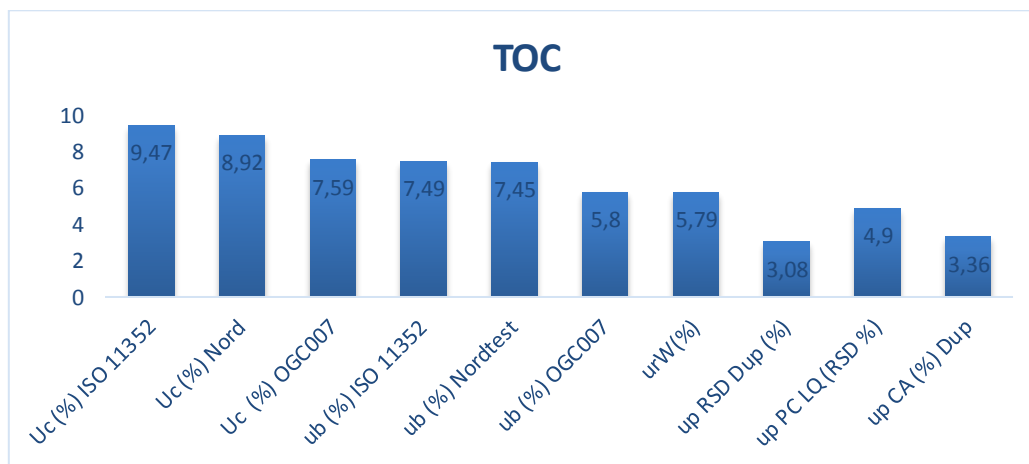


Figura 40 - Gráfico de validação da incerteza para o método TOC

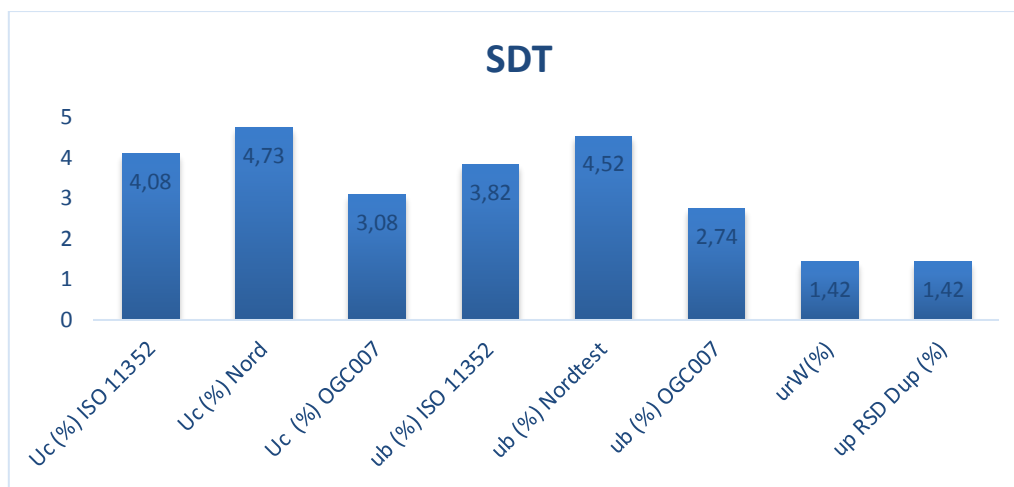


Figura 41 - Gráfico de validação da incerteza para o método SDT

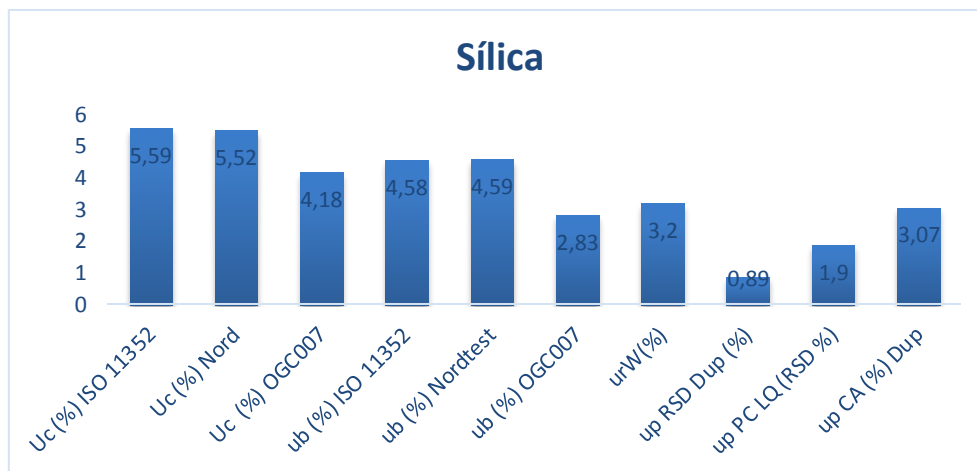


Figura 42 - Gráfico de validação da incerteza para o método Sílica



Figura 43 - Gráfico de validação da incerteza para o método Sódio



Figura 44 - Gráfico de validação da incerteza para o método SST

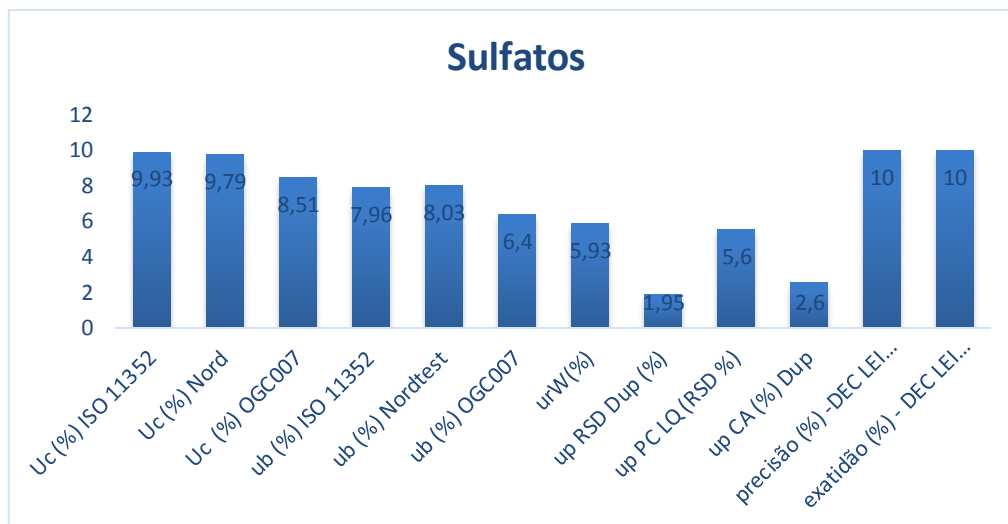


Figura 45 - Gráfico de validação de incerteza para o método Sulfato

8.7 Discussão do estudo comparativo

De uma forma geral, as três abordagens estudadas conduzem a estimativas de incertezas similares, no entanto e por regra, a abordagem da ISO 11352 apresenta incertezas expandidas ligeiramente superiores para a maioria dos casos. As metodologias ISO 11352 e Nordtest revelam-se bastante robustas ao contrário da abordagem do guia OGC007 EA4/16 que, em determinadas condições revela-se menos robusta e apresenta alguns riscos em determinadas situações particulares. É o caso particular por exemplo do método de ensaio Sulfatos que apresenta um desvio sistemático relevante (tendência) ao longo do tempo em ECI's e que por maior que seja esse desvio sistemático, o desvio-padrão das diferenças entre os valores do laboratório e os de referência será praticamente nulo e assim, a incerteza-padrão da veracidade/erro de justeza não terá qualquer expressão (o que se traduz numa estimativa inadequada da incerteza expandida). Nesta abordagem, o laboratório, para além de ter de cumprir as condições obrigatórias prévias referidas no EA 4/16, tem de garantir um controlo robusto das tendências e desvios sistemáticos (incluindo nos ECI's). Esta abordagem do OGC007-EA 4/16 pode nestas circunstâncias indicar valores de incertezas que não sejam “coerentes” e pode não “cobrir” os níveis de controlo da qualidade implementados e portanto não será uma abordagem apropriada para uma incerteza-alvo adequada.

Em todos os métodos de ensaio estudados, verifica-se que a incerteza combinada “cobre” todas as incertezas-padrão resultantes do controlo da qualidade e de todos os limites de controlo e aceitação respetivos.

Nos métodos de ensaio aplicáveis, isto é, em que o decreto lei nº 306/2007 estipula valores limite máximos para a precisão e “exatidão”, verifica-se o cumprimento destes limites.

Pode-se considerar deste estudo que para cada um dos métodos de ensaio, que optando pela abordagem ISO 11352 ou mesmo pela Nordtest, obtém-se uma “incerteza expandida adequada ao uso” que caracteriza o desempenho e grau de qualidade do método de ensaio, face ao rigor pretendido e à adequação ao uso da incerteza e dos resultados. Ambas as abordagens apresentam graus de incertezas muito similares.

Independentemente da abordagem utilizada deverá ser sempre garantida a condição de que a incerteza terá de “cobrir” todas as incertezas-padrão resultantes do controlo da qualidade e de todos os limites de controlo e aceitação respetivos, quando comparadas ao mesmo nível de confiança, para além de cumprir com os limites de exatidão legislados (se existentes). Só e apenas

nestas condições, se poderá considerar uma incerteza adequada ao uso.

Capítulo 4 – Conclusão

9. Considerações finais

O desenvolvimento deste trabalho laboratorial permitiu adquirir conhecimentos sobre o sistema de gestão da qualidade e requisitos técnicos à luz da norma ISO 17025.

Durante a minha atividade como estagiária foram desenvolvidas competências em três grandes atividades nomeadamente: implementação de melhorias nos requisitos de gestão e requisitos técnicos do Laboratório de Análises das Águas do Porto, validação de três métodos de ensaio e um estudo comparativo de incertezas baseados em ensaios de aptidão.

Relativamente as melhorias implementadas nos requisitos de gestão e requisitos técnicos, estas tiveram como objetivos a otimização do tempo dos funcionários, a redução de custos da empresa, a melhoria da qualidade dos serviços prestados pelo laboratório. Foram realizadas diversas atualizações e também conceção de documentos com maior facilidade de consulta, necessários para informar o cliente e para verificar se os requisitos estavam dentro dos estabelecidos por lei. Foi também proposto à empresa algumas alterações a serem brevemente implementadas. Uma delas foi a passagem da documentação do laboratório apenas para um sistema informático permitindo uma redução de despesa significativa e maior facilidade de acesso a documentação. Outra proposta foi a realização de inquéritos online a clientes para possibilitar uma maior taxa de resposta e aumento da facilidade de tratamento de dados. Ainda foi discutida uma alteração da acreditação fixa para flexível intermédia que permitiria a redução de custos e também facilidade por parte do laboratório na atualização dos procedimentos.

Na parte de validação dos métodos, uma vez que estes já se encontravam validados foi necessário realizar uma atualização e revisão dos mesmos. Conclui-se que estes métodos encontram-se bem validados de acordo com os requisitos impostos pelo laboratório. Os estudos permitiram verificar que os métodos estão corretamente validados para determinar os respetivos parâmetros físico químicos.

O estudo comparativo foi um estudo inovador que foi apresentado no Workshop organizado pela RELACRE a 27 de Novembro de 2014 a outros laboratórios acreditados. Este estudo teve como objetivo comparar e detetar falhas de metodologias de cálculos de incerteza baseados em ensaios de aptidão mais utilizadas em laboratórios de análises de águas. Para isso, foram comparadas três metodologias de referência ISO 11352, Guia Nordtest tR 537 e OGC007+EA4/16. Conclui-se que a metodologia OGC007+EA/16 demonstrou ser menos eficaz e com algumas falhas e neste momento esta encontra-se obsoleta. Ambas as abordagens baseadas no Guia Nordtest e na ISO 11352 apresentam-se robustas e com valores similares. No entanto, a

metodologia adotada no Laboratório de Análises é a ISO 11352 por ser uma norma mais recente, ser uma norma internacional e por demonstrar o cálculo da incerteza da precisão intermédia mais eficaz uma vez que engloba a incerteza dos padrões com a incerteza dos duplicados de amostras que permite cobrir a falta de heterogeneidade dos padrões.

Esta experiência permitiu desenvolver uma atitude de trabalho sistemático e colocar em prática conhecimentos adquiridos ao longo do curso. Apesar das dificuldades sentidas o trabalho foi muito aliciente e os resultados de aprendizagem foram muito importantes para o meu desenvolvimento profissional.

Capítulo 5 –Referências Bibliográficas

10. Bibliografia

- [1] http://www.aguasdoporto.pt/publico/fs.asp?flash=nao&File=m1_destaques/10_destaques.asp
Acedido do dia 24 de Novembro de 2014
- [2] Manual da Qualidade do Laboratório de Análises das Águas do Porto, Edição nº4, Revisão nº4, de 9/10/2014
- [3] Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto de 2007
- [4] <http://www.ipac.pt/ipac/funcao.asp> Acedido a 20 de Janeiro de 2015
- [5] IPAC – Instituto Português de Acreditação – DR001 – Regulamento Geral de Acreditação de 18-06-2012
- [6] IPAC – Instituto Português de Acreditação – DR005 – Procedimento para Acreditação de Laboratórios de 10-04-2012
- [7] Patrícia Alexandra Matos da Silva, Tese de Mestrado com o tema “ Procedimento de Acreditação em empresas de ensaio de medição de ruído ambiente”, Setembro de 2013
- [8] Augusto Castro Rodrigues, Apresentação com o tema “A acreditação de laboratório de Ensaio”, A Norma NP ISO/IEC 17025 de 2005
- [9] Norma Portuguesa, NP ISO/IEC 17025, “Requisitos gerais de competências para laboratórios de ensaio e calibração” de 2005
- [10] IPAC – Instituto Português de Acreditação de 06-12-2006 – DR006 – Formulário Específico de Acreditação
- [11] Norma Portuguesa ISO 9011:2011, “Linhas de Orientação para auditorias a sistemas de gestão”
- [12] Guia Relacre 13 “Validação de Métodos Internos em Análise Química”, Fevereiro 2000
- [13] Procedimento Interno do Laboratório Águas do Porto “Validação de Métodos de Ensaio Físico Químicos”, Edição 1 Revisão 5, 2 de Novembro de 2012
- [14] IPAC – Instituto Português da Acreditação – OGC001 – Guia para aplicação da Norma NP ISO 17025 de 30-03-2010
- [15] Guia Eurachem/Relacre 3 “Validação de Resultados em Laboratórios Químicos” – Janeiro de 1996
- [16] ISO TS 11530 “Water Quality – Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water Analysis” – 1ª Edição de 15-03-2009

- [17] ISO 8466-1 “Water quality -- Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics -- Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function” 1ª Edição de 1-03-1990
- [18] ISO 8466-2 “Water quality -- Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics -- Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions” 2ª Edição de 1-11-2001
- [19] Apontamento da cadeira Controlo de qualidade e validação de métodos analíticos do Mestrado em técnicas e caracterização de análise química do ano letivo 2013/2014
- [20] ISO 3534-2 “Statistics -- Vocabulary and symbols -- Part 2: Applied statistics” Edição nº2 de 15-10-2006
- [21] ISO 5725-1 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - General principles and definitions” 1ª Edição de 22-12-1994
- [22] ISO 5725-2 “Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method” 1ª Edição de 22-12-1994
- [23] VIM – Vocabulário Internacional de Metologia 1ª Edição Luso Brasileira de 2012
- [24] Guia EA-4/16 “EA guidelines on the expression of Uncertainty in Quantitative Testing”, Abil de 2004
- [25] Guia EURACHEM / CITAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, Abril de 2000
- [26] Eurolab “Guide to NMR Method Development and Validation – Part I: Identification and Quantification, Edição 1 de Maio de 2014
- [27] Guia Eurachem/Relacre 1 - “Exemplo de Cálculo de incertezas” - Edição de Setembro de 2002
- [28] Guia Eurachem/Relacre 9 – “Alguns exemplos de cartas de controlo em laboratórios de análise química” Edição de Junho de 1998
- [29] Procedimento Interno – PI 13A – “Elaboração/Utilização de cartas de controlo, cartas guia e cartas de critério de precisão”, Edição nº 2, Revisão nº 0, de 17-01-2014
- [30] Rapport de Nordtest TR 569 “Controlê interne de qualité – Manuel pour les laboratoires d’analyses chimiques
- [31] ISO 7870-2 “Control charts -- Part 2: Shewhart control charts” Edição nº1 de 1-04-2013
- [32] Eurolab Technical Reporte “Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation “ Edição nº1 de Março de 2007
- [33] ISO 11352 - “Water quality — Estimation of measurement uncertainty based on validation

and quality control data” edição nº1 de 1-07-2012

[34] Procedimento interno – PI 21AU – “Incertezas Estimadas com base na abordagem ISO 11352”
Edição nº1 Revisão nº0, de 20-02-2014

[35] Procedimento interno PI 21AJ – “ Incertezas estimadas com base nos dados de ensaios
interlaboratoriais” Edição nº1 Revisão nº4 de 20-02-2014

[36] ISO 13528 “Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons”,
Edição nº1 de 1-09-2005

[37] Nordtest, TR 537 “Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental
Laboratories” Ed 3.1 de 11-2012

[38] Procedimento interno PI 21AQ - “Incerteza estimada com base na abordagem Nordtest” –
edição nº1 revisão nº1 de 6-12-2013

[39] ISO 3534-1 “Statistics -- Vocabulary and symbols -- Part 1: General statistical terms and terms
used in probability” Edição nº2 de 15-10-2006

[40] IPAC – Instituto Português de Acreditação – OGC007 “Guia para quantificação de incertezas
em ensaios químicos” 31-01-2007

[41] Guia GUM “Guia para a expressão da incerteza da medição - Avaliação de Dados da Medição”
Edição nº1 de 2008

[42] Guia Eurachem/Relacre 1 “Exemplos de cálculos de incerteza”, edição de Setembro de 2002

[43] Procedimento Interno – PI 12D – “Lavagem de Material de Vidro”, Edição nº 1, Revisão nº 4,
de 17-04-2015

[44] Procedimento Interno – PI 12G – “Secagem de Material de Vidro”, Edição nº 1, Revisão nº 2,
de 26-08-2010

[45] Procedimento Interno – PI 12E – “Lavagem de Material não de vidro”, Edição nº 1, Revisão nº
3, de 17-14-2015

[46] Procedimento interno – PI 21AR – “Validação de incertezas”, Edição nº1, Revisão nº 0 de 4-1-
2011

Anexos

Anexo A – Dados relativos ao cálculo de incerteza para o método Sulfatos

Anexo A1 – Método Sulfatos pela abordagem ISO 11352



INCERTEZAS

PARÂMETRO: XPTO

ABORDAGEM - ISO 11352

Incerteza da Veracidade (EIL)

Distribuição	Valor Lab. (mg/L)	Valor Ref. (mg/L)	Bias (%)	RSD (%)	Nº Lab.	BIAS² (%)	uCref %
EAA NOV 2005	115,00	106,00	8,49	6,034	70	72,09	0,90
EAA NOV 2006	113,00	103,80	8,86	4,425	71	78,56	0,66
EAA MAIO 2007	68,50	63,00	8,73	5,333	75	76,22	0,77
EAA FEV 2008	24,45	22,50	8,67	9,091	57	75,11	1,51
EAA SET 2010	30,20	27,80	8,63	9,091	57	74,53	1,51
EAA MAIO 2011	22,80	21,00	8,57	11,111	42	73,47	2,14
dist 406 Junho 2011	211,00	194,00	8,76	0,000	1	76,79	0,00
dist 414 Out 2011	93,00	85,60	8,64	0,000	1	74,73	0,00
EAA Junho 2012	12,60	11,60	8,62	6,667	62	74,32	1,06
dist 426 2012	130,40	120,00	8,67	0,000	1	75,11	0,00

RMS do BIAS (%): 8,67

u(Cref) (%): 0,85

Incerteza de veracidade (ISO 11352) **u (Bias) (%): 8,71**

Incerteza da Precisão (CQI)

Com base nos padrões de controlo
precisão intermédia (validação de métodos)
PC (mg/l) = 20
CV (%) = 2,6

Com base nos padrões de controlo
precisão intermédia (validação de métodos)
LQ (mg/l) = 10
CV (%) = 5,6

RSD ou CV (%) **uprec: 5,60**

Com base nos duplicados
Carta controlo duplicados
Amplitude média relativa = 0,022

R/1,128*100 (%) **uprec: 1,95**

uprec: 5,93

Incerteza expandida (%): 21,07

Anexo A2 – Método Sulfatos pela abordagem Nordtest



INCERTEZAS
EIL (NORDTEST) + CQI

ABORDAGEM - Nordtest + Precisão intermédia (quando aplicável)

Incerteza da Veracidade (EIL)

Distribuição	Valor Laboratório (mg/L)	Valor Referência (mg/L)	Bias (%)	RSD (%)	Nº Lab.	BIAS ² (%)	RSD ² (%)	Nº Lab.-1	RSD ² (%) * (Nº Lab.-1)
EAA NOV 2005	115,00	106,00	8,49	6,03	70	72,09	36,41	69	2512,63
EAA NOV 2006	113,00	103,80	8,86	4,42	71	78,56	19,58	70	1370,51
EAA MAIO 2007	68,50	63,00	8,73	5,33	75	76,22	28,44	74	2104,89
EAA FEV 2008	24,45	22,50	8,67	9,09	57	75,11	82,64	56	4628,10
EAA SET 2010	30,20	27,80	8,63	9,09	57	74,53	82,64	56	4628,10
EAA MAIO 2011	22,80	21,00	8,57	11,11	42	73,47	123,46	41	5061,73
dist 406 Junho 2011	211,00	194,00	8,76	0,00	1	76,79	0,00	0	0,00
dist 414 Out 2011	93,00	85,60	8,64	0,00	1	74,73	0,00	0	0,00
EAA Junho 2012	12,60	11,60	8,62	6,67	62	74,32	44,44	61	2711,11
dist 426 2012	130,40	120,00	8,67	0,00	1	75,11	0,00	0	0,00

RMS do BIAS (%): 8,67

RSD_{ponderado} (%): 7,34

u(Cre_{il}) (%): 1,37

Incerteza NORDTEST u (Bias) (%): 8,77

Incerteza da Precisão (CQI)

Com base nos padrões de controlo
precisão intermédia (validação de métodos)
LQ (mg/l) = 10,0
CV (%) = 5,6

Com base nos padrões de controlo
precisão intermédia (validação de métodos)
PC (mg/l) = 20
CV (%) = 2,6

RSD ou CV (%) uprec: 5,60

Com base nos duplicados
Carta controlo duplicados
Amplitude média relativa = 0,022

R/1,128*100 (%) uprec: 1,96

Optar pela contribuição maior uprec: 5,60

Incerteza expandida (%): 20,82

Anexo A3 – Método Sulfatos pela OGC007+EA416



**ÁGUAS
DO PORTO**

Laboratório de Análises

INCERTEZAS

PARÂMETRO: XPTO

ABORDAGEM - OGC007+EA416

Incerteza da Veracidade (EIL)

Distribuição	Valor Lab. (mg/L)	Valor Ref. (mg/L)	DIF (%)	RSD (%)	Nº Lab.	BIAS ² (%)
EAA NOV 2005	115,00	106,00	8,14	6,03	70,00	66,34
EAA NOV 2006	113,00	103,80	8,49	4,42	71,00	72,03
EAA MAIO 2007	68,50	63,00	8,37	5,33	75,00	69,97
EAA FEV 2008	24,45	22,50	8,31	9,09	57,00	69,00
EAA SET 2010	30,20	27,80	8,28	9,09	57,00	68,49
EAA MAIO 2011	22,80	21,00	8,22	11,11	42,00	67,55
dist 406 Junho 2011	211,00	194,00	8,40	0,00	1,00	70,48
dist 414 Out 2011	93,00	85,60	8,29	0,00	1,00	68,67
EAA Junho 2012	12,60	11,60	8,26	6,67	62,00	68,30
dist 426 2012	130,40	120,00	8,31	0,00	1,00	69,00

Incerteza de veracidade (OGC007+EA416) **u (Bias) (%)**: 0,09

Incerteza da Precisão (CQI)

Com base nos padrões de controlo
precisão intermédia (validação de métodos)
PC (mg/l) = 20
CV (%) = 2,6

Com base nos padrões de controlo
precisão intermédia (validação de métodos)
LQ (mg/l) = 10
CV (%) = 5,6

RSD ou CV (%) **uprec:** 5,60

Com base nos duplicados
Carta controlo duplicados
Amplitude média relativa = 0,022

R/1,128*100 (%) **uprec:** 1,95

uprec: 5,60

Incerteza expandida (%): 11,20

Anexo B – Inquérito a Clientes

- 1 Assistência e Apoio Técnico**
 - 1.1 Aconselhamento, orientação técnica, comunicação e esclarecimentos**
 - 1.2 Prontidão no apoio**
 - 1.3 Capacidade na resolução de problemas**
 - 1.4 Simpatia no trato**
- 2 Qualidade e Departamento Técnico**
 - 2.1 Apoio na receção de reclamações**
 - 2.2 Clareza na interpretação dos boletins de ensaio**
 - 2.3 Satisfação na interpretação e orientação técnica dada com base nos resultados**
 - 2.4 Cumprimento dos prazos estabelecidos**
- 3 Apreciação global**
 - 3.1 Apreciação global dos serviços prestados pelo Laboratório ÁGUAS DO PORTO**
 - 3.2 Sugestões para melhoria dos nossos serviços:**

Tipo de Resposta	Classificação	Tipo de Resposta	Classificação
Muito insatisfeito	1	Muito satisfeito	4
Insatisfeito	2	Completamente satisfeito	5
Satisfeito	3	Não aplicável	6

Anexo C – Lista de ensaios acreditados para fornecer aos clientes

Nº	Produto	Ensaio	Método de Ensaio	Categoria
Águas e Efluentes Líquidos				
1	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de pH - Electrometria	PIQ 21 (2011-09-256)	0
2	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Azoto Amoniacal - Espetroscopia de absorção molecular em fluxo segmentado(SFA)	SMEWW 4500 NH ₃ G	0
3	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Nitratos - Espetroscopia de absorção molecular em fluxo segmentado(SFA)	SMEWW 4500 NO ₃ I	0
4	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação Condutividade - Electrometria	PIQ 4 (2008-11-13)	0
5	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Fosfatos - Espetroscopia de absorção molecular em fluxo segmentado(SFA)	SMEWW 4500 P F	0
6	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de SST - Gravimetria	PIQ 9 (2011-10-19)	0
7	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação da Cor - Colorimetria em Fluxo Segmentado (SFA)	SMEWW 2120 C	0
8	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação da Alcalinidade - Volumetria Ácido-base	PIQ 1 (2011-09-19)	0
9	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Oxidabilidade em meia ácido - Volumetria Oxidação-redução	PIQ 2 (2007-10-19)	0
10	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação da Turvação - Método da Formazina	PIQ 3 (2007-10-19)	0
11	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação da Dureza Total - Volumetria de Complexação	PIQ 7 (2011-09-26)	0
12	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de SDT - Gravimetria	PIQ 8 (2011-10-20)	0
13	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Anidrido Carbónico livre - Volumetria Ácido-base	PIQ 10 (2011-10-20)	0
14	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Teste de Carbonato - Volumetria Ácido-base e Electrometria	PIQ 29 (2009-07-14)	0
15	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Cloretos - Volumetria de Precipitação	PIQ 6 (2011-09-26)	0
16	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação da Sílica - Espetroscopia de absorção molecular	SMEWW SiO ₂ C	0
17	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Nitratos - Espetroscopia de absorção molecular em fluxo segmentado(SFA)	SMEWW 4500 NO ₃ ⁻ I	0
18	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Sulfatos - Espetroscopia de absorção molecular em fluxo segmentado(SFA)	SMEWW 4500 SO ₄ ²⁻ G	0
19	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Ferro - Espetroscopia de absorção molecular em fluxo segmentado(SFA)	PIQ 28 (2009-07-14)	0
20	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Cálcio - Volumetria de complexação	PIQ 12 (2011-09-26)	0
21	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Magnésio - Método por Cálculo	PIQ 13 (2011-09-26)	0
22	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Sódio - Fotometria de chama	PIQ 19 (2011-09-26)	0
23	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Potássio - Fotometria de chama	PIQ 20 (2011-09-26)	0

24	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Flúor - Electrometria	SMEWW 4500 F ⁻ C	0
25	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Cloro Residual total e disponível - Titrimetria	PIQ 14 (2011-09-26)	0
26	Águas de consumo, Naturais e de Processo e Residuais	Determinação de Cianetos - Espectrometria de absorção molecular	SMEWW 4500 CN E	0
27	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Detergentes Aniónicos - Espectrometria de absorção molecular	PIQ 17 (2011-09-26)	0
28	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Quantificação de número de colónia a 22°C - Incorporação	ISO 6222:1999	0
29	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Quantificação de número de colónias a 37°C - Incorporação	ISO 6222:1999	0
30	Águas de consumo e de Processo	Pesquisa e Quantificação de Bactérias Coliformes - Membrana filtrante	PIB 2 (2011-10-31)	0
31	Águas de consumo e de Processo	Pesquisa e Quantificação de Escherichia coli - Membrana filtrante	PIB 2 (2011-10-31)	0
32	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Pesquisa e Quantificação de Enterococos - Membrana filtrante	ISO 7899-2:2000	0
33	Águas de consumo, Naturais, de Processo, Balneares e Residuais	Pesquisa de Salmonella spp - Membrana filtrante	PIB 7 (2011-10-26)	0
34	Águas de Consumo Humano	Determinação de Alumínio - Espectrometria de absorção molecular em fluxo segmentado (SFA)	PIQ 30 (2009-07-14)	0
35	Águas de Consumo Humano	Determinação de COT - Combustão com catalizador de Pt e detector de IV	SMEWW 5310 B	0
36	Águas de Consumo Humano	Determinação de Clorofórmio, Bromodiorometano, Dibromodiorometano, Bromofórmio, Tetracloroeteno, Tricloroeteno - SPME/GC/ECD	PIQ 36 (2013-10-24)	0
37	Águas de consumo humano, Naturais e Residuais	Colheita de amostras para Análise de parâmetros FQ	PI 23A (2014-01-21)	1
38	Águas de Consumo	Colheita de amostras para Análise 1,2 dicloroetano, cloro de vinilo, acrilamida e epidoridrina	PI 23A (2014-01-21)	1
39	Águas de Consumo	Colheita de Amostras para Análise de Benzeno	PI 23A (2014-01-21)	1
40	Águas de consumo, Naturais e Residuais	Colheita de Amostras para Análise de Boro	PI 23A (2014-01-21)	1
41	Águas de Consumo Humano	Colheita de Amostras para Análise de Bromatos	PI 23A (2014-01-21)	1
42	Águas de Consumo Humano	Colheita de Amostras para Análise de PAH'S	PI 23A (2014-01-21)	1
43	Águas de Consumo Humano	Colheita de Amostras para Análise de Pesticidas	PI 23A (2014-01-21)	1
44	Águas de Consumo Humano	Colheita de Amostras para Análise de Trítio, α Total, β Total e Dose Indicativa Total	PI 23A (2014-01-21)	1
45	Águas de Consumo e Naturais	Colheita de Amostras para Análise de Oxigénio Dissolvido	PI 23A (2014-01-21)	1
46	Águas de Consumo e Naturais	Colheita de Amostras para Análise de Mercúrio	PI 23A (2014-01-21)	1
47	Águas de Consumo e Naturais	Colheita de Amostras para Análise de Metais	PI 23A (2014-01-21)	1
48	Águas Naturais e Residuais	Colheita de Amostras para Análise de CBO5	PI 23A (2014-01-21)	1
49	Águas Naturais e Residuais	Colheita de Amostras para Análise de Hidrocarbonetos totais	PI 23A (2014-01-21)	1

50	Águas Naturais e Residuais	Colheita de Amostras para Análise de Óleos e gorduras	PI 23A (2014-01-21)	1
51	Águas Naturais e Residuais	Colheita de Amostras para Análise de Fenóis	PI 23A (2014-01-21)	1
52	Águas Naturais e Residuais	Colheita de Amostras para Análise de Sulfuretos	PI 23A (2014-01-21)	1
53	Águas Naturais	Colheita de Amostras para Análise de COT	PI 23A (2014-01-21)	1
54	Águas Naturais	Colheita de Amostras para Análise de Alumínio	PI 23A (2014-01-21)	1
55	Águas de Consumo	Colheita de Amostras para Análise de Cloraminas	PI 23A (2014-01-21)	1
56	Águas Naturais	Colheita de Amostras para Análise de Clorofórmio, Bromodiclorometano, Dibromoclorometano, Bromofórmio, Tetracloreto, Tricloreto	PI 23A (2014-01-21)	1
57	Águas Naturais e Residuais	Colheita de Amostras para Análise de Crómio VI	PI 23A (2014-01-21)	1
58	Águas de consumo Humano, Naturais, Balneares e Residuais	Colheita de Amostras para Análise de Parâmetros Microbiológico	ISO 19458:2006	1
59	Águas Residuais	Determinação de pH - Electrometria	PIARQ 7 (2013-10-01)	0
60	Águas Residuais	Determinação de Nitritos - Espectrometria de absorção molecular	SMEWW 4500 NO ₂ ⁻ B	0
61	Águas Residuais	Determinação de Condutividade - Electrometria	SMEWW 2510 B	0
62	Águas Residuais	Determinação de Sólidos Suspensos Totais - Gravimetria	SMEWW 2540 D	0
63	Águas Residuais	Determinação de Azoto Kjeldahl - Mineralização, destilação e Titrimetria	PIARQ 2 (2012-09-28)	0
64	Águas Residuais	Determinação de Sólidos Totais - Gravimetria	SMEWW 2540 B	0
65	Águas Residuais	Determinação de Nitratos - Espectrometria de Absorção Molecular	NP 4338-1:1996	0
66	Águas Residuais	Determinação de Azoto Total - Espectrometria de Absorção Molecular	PIARQ 12 (2012-10-01)	0
67	Águas Residuais	Determinação de Azoto Total - Cálculo	SMEWW 4500 N	0
68	Águas Residuais	Determinação de Sólidos dissolvidos totais - Gravimetria	SMEWW 2540 C	0
69	Águas Residuais	Determinação de Cloretos - Volumetria de precipitação	SMEWW 4500 B	0
70	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de cheiro - Escolha não forçada	EN 1622: 2006	0
71	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Sabor - Escolha não forçada	EN 1622:2006	0
72	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Determinação de Cloro Residual - Fotometria	SMEWW 4500 Cl G	0
73	Águas de consumo, Naturais e de Processo	Quantificação de Clostridium perfringens - Membrana Filtrante	EPA/600/R-95-178:1996	0
74	Águas Balneares	Quantificação de Escherichia coli - Método Miniatura (NMP)	ISO 9308-3:1998	0
75	Águas Naturais, Balneares e Residuais	Quantificação de Escherichia coli - Método substrato enzimático (NMP)	PIB 9 (2012-10-22)	0

76	Águas Naturais, Balneares e Residuais	Quantificação de Enterococos - Método Miniaturizado (NMP)	PIB 12 (2011-10-31)	0
77	Águas Naturais e Residuais	Quantificação de Coliformes fecais - Tubos múltiplos (NMP)	PIB 15 (2012-10-26)	0
78	Águas Naturais e Residuais	Quantificação de Bactérias Coliformes - Método do substrato enzimático (NMP)	PIB 9 (2012-10-22)	0
79	Águas Residuais	Determinação de Substâncias Tensioactivas - Espectrometria de Absorção Molecular	SMEWW 5540 C	0
80	Águas Residuais	Determinação de Azoto Amoniacal por microteste - Espectrometria de Absorção Molecular	ISO 7150-1:1984	0
81	Águas Residuais	Determinação de Azoto total por microteste - Espectrometria de Absorção Molecular	PIARQ 16 (2013-04-19)	0
82	Águas Residuais	Determinação de CQO por microteste - Espectrometria de Absorção Molecular	ISO 15705:2002	0
83	Águas Residuais	Determinação de Fósforo total por microteste - Espectrometria de Absorção Molecular	SMEWW 4500 P B,E	0
84	Águas Residuais	Determinação de Nitratos por microteste - Espectrometria de Absorção Molecular	NP 4338-1:1996	0
85	Águas de consumo, Naturais, Balneares e Residuais	Determinação de Temperatura em campo - Termometria	SMEWW 2550 B	2

RELATÓRIO DE AUDITORIA INTERNA
SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE

NORMA DE REFERÊNCIA: NP EN ISO/IEC 17025 : 2005

LABORATÓRIO: ÁGUAS DO PORTO.
Rua Barão de Nova Sintra 285.
4300-367 Porto

DATA AUDITORIA: 02 Outubro de 2014

DURAÇÃO: 1 Dia

ELEMENTOS LABORATÓRIO / FUNÇÕES:

Isabel Hespanhol Responsável do Laboratório

Cristina Abrantes Responsável da Qualidade e da Amostragem

AUDITOR COORDENADOR Augusto Rodrigues e Castro

AUDITORA OBSERVADORA Patrícia Ribeiro



Pág. 1 de 16

IDENTIFICAÇÃO DOS REQUISITOS AUDITADOS

FUNÇÕES DA NORMA NP EN ISO/IEC 17025 AUDITADOS

REQUISITOS DE GESTÃO (4)
Organização (4.1)
Sistema da Qualidade (4.2)
Controlo de documentos (4.3)
Análise de consultas, propostas e contratos (4.4)
Subcontratação (4.5)
Aquisição de produtos e serviços (4.6)
Serviços ao cliente (4.7)
Reclamações (4.8)
Controlo de trabalhos de ensaios não conformes (4.9)
Melhorias (4.10)
Acções correctivas (4.11)
Acções preventivas (4.12)
Controlo de registos (4.13)
Auditorias internas (4.14)
Revisão pela gestão (4.15)
REQUISITOS TÉCNICOS (5)
Pessoal (5.2)
Resultados (5.10)

O presente relatório descreve as constatações dos Auditores no decorrer da Auditoria efectuada aos Laboratório ÁGUAS do PORTO, estando ordenado segundo os pontos da Norma de Referência.

O relatório está organizado sob a forma de quadros, divididos em duas colunas. Uma em que aparece cada item/requisito da Norma de referência que o laboratório deve ter implementado ou possuir e outra em que se refere se o requisito foi ou não auditado (através dos símbolos "s" e "n"). As letras "s" e "n" significam respectivamente "sim, foi auditado" e "não foi auditado". Quando o item não é aplicável à situação real do laboratório, é colocada a frase "n. aplicável".

O Auditor classifica as não conformidades como maiores (designadas no relatório como "M" e que traduzem uma falha parcial de um requisito da norma de referência, que implica a perda de confiança no cumprimento desse requisito e com implicações directas na qualidade dos resultados de ensaio, no correcto funcionamento do sistema da qualidade ou até mesmo na ética da Acreditação) ou menores (designadas no relatório como "N" e que traduzem falha isolada ou documental de um requisito da norma de referência, o que não implica a perda de confiança desse requisito da norma, não tendo implicações graves na qualidade dos resultados dos ensaios e não afectando a confiança do Sistema da Qualidade), sendo as restantes situações consideradas como Oportunidades de Melhoria (OM) ou situações de melhoria contínua, mas que no entanto devem ser realçadas pelo facto de serem potenciais fontes de Não conformidades (NC), ou que no futuro possam vir a ser NC.

Para uma mais fácil identificação das não conformidades (N ou M) e Oportunidades de Melhoria (OM), estas encontram-se numeradas de forma independente.

O Auditor consideram esta Auditoria como sendo uma situação de amostragem, pelo que provavelmente alguns pontos não foram vistos ou algumas Não Conformidades não foram constatadas no decorrer da mesma. Será da obrigação do Laboratório em causa, desencadear mecanismos para evitar e solucionar tais situações.



CONCLUSÃO:

1 - INTRODUÇÃO GERAL

O Presente relatório traduz a avaliação efectuada pela Equipa Auditora, em relação ao cumprimento da norma de referência NP EN ISOIEC 17025 e Guias IPAC aplicáveis. Foram detectadas nesta auditoria 4 não conformidades menores que não coloca em causa o sistema de gestão da Qualidade implementado à luz da NP EN ISOIEC 17025:2005.

2 - ENVOLVIMENTO DA GESTÃO DE TOPO, POLÍTICA DA QUALIDADE E REVISÃO PELA GESTÃO

Embora não presente na auditoria, foi sentido o envolvimento da Gestão de topo, através da participação do Presidente do Conselho de Administração (Administrador Executivo - Eng.º Matos Fernandes) em determinadas actividades chave do sistema de gestão da qualidade implementado, tais como: aprovação de diversos registos como as Revisões pela Gestão, aprovação da Promulgação do Manual da qualidade.

A Responsável do Laboratório estava muito envolvida demonstrando um grande envolvimento e visão em relação às actividades do Sistema de Gestão implementadas.

A Acta de Revisão do Sistema de Gestão do SQ foi realizada em 2014. Foram focados todos os requisitos da NP EN ISOIEC17025. A Acta foi rubricada por todos os Colaboradores do Laboratório e pelo Administrador Executivo - Eng.º Matos Fernandes. Todos os Responsáveis estiveram presentes na Revisão pela Gestão.

3 - CONTROLO DE DOCUMENTOS, REGISTOS E DOCUMENTOS APLICÁVEIS

Da análise documental pode-se constatar que os documentos do Laboratório refletem na generalidade os requisitos exigidos na NP EN ISOIEC17025. Face à análise da documentação efectuada foi constatado que todos os documentos estavam disponíveis em rede partilhada por todos os Colaboradores do laboratório.

4 - PESSOAL, FORMAÇÃO E QUALIFICAÇÃO DO PESSOAL AFECTO AO ÂMBITO DA ACREDITAÇÃO

A Responsável do Laboratório e a Responsável da Qualidade demonstraram as devidas competências para os cargos exercidos. A Responsável da Qualidade demonstrou bons conhecimentos da ISOIEC 17025:2005. O Laboratório apresentou o levantamento das necessidades de formação 2014 e elaborou um plano de formação adequado a essas necessidades. Era efectuada a avaliação da eficácia das acções de formação frequentadas.

5 - SATISFAÇÃO DOS CLIENTES

Foi avaliado o documento resumo de avaliação do grau de satisfação dos Clientes internos e externos, tendo a EA concluído que na generalidade os mesmos estavam muito satisfeitos com o grau de serviço prestado pelo Laboratório. Este Laboratório aproveitava essa informação de retorno para contribuir em melhorias no seu sistema de gestão da qualidade

6- AUDITORIAS INTERNAS

Tinham sido efectuadas auditorias internas ao Laboratório, para o Sistema de Gestão e para a generalidade dos ensaios do âmbito da Acreditação. É de realçar que de uma maneira geral as auditorias foram efectuadas com recurso a Auditores IPAC e Perito Técnicos IPAC, com competências e independentes em relação às áreas auditadas.

7 - PONTOS FORTES E ASPECTOS A MELHORAR

É de realçar como pontos fortes:

- Empenho de todos os Colaboradores do Laboratório;
- Sistema de Gestão da Qualidade bem implementado e consistente.

É de referir como aspectos a melhorar:

- "Redução Maior do papel".

08 - METODOLOGIA DA AUDITORIA

A auditoria foi realizada através de um processo de amostragem, devendo o Laboratório assegurar, a posterior identificação de eventuais situações que possam originar constatações, de modo a serem desencadeadas as correspondentes correcções e acções correctivas e/ou preventivas.



09 - CONCLUSÃO GERAL

De uma maneira geral, o Laboratório evidenciou o cumprimento do referencial normativo, NP EN ISO/IEC 17025 de 2005 e restante documentação aplicável, quanto aos requisitos de Gestão e técnicos auditados.

10 - AGRADECIMENTOS

A EA agradece toda a colaboração prestada por todos os Elementos do Laboratório que proporcionou desse modo um excelente clima de trabalho entre todos.



NÃO CONFORMIDADE (N) e OPORTUNIDADES DE MELHORIA (OM)

N 01 - Foi constatado que no documento Daq 16 (ed1 rev2 de 17-10-2007) - Declaração "Compromisso com a Política da qualidade" não constava a Colaborador em exercício Helena Cristina Reis.

N 02 - Não foi evidenciada a Ficha de registo de defeitos para classificação de Fornecedores para o Fornecedor de serviços relevantes Filipa Macieira (auditora interna de Microbiologia).

N 03 - Os requisitos/assuntos de avaliação referidos no procedimento PI 4B ed2 rev0 de 26-8-2010 não estavam em total conformidade com os tratados na ata de revisão pela gestão de 11 de Abril de 2014, nomeadamente o requisito de Melhorias.

N 04 - Foi constatado que no Relatório de ensaios nº 6393, a nota explicativa em relação às incertezas estava incompleta já que não referia que a incerteza do resultado não abrangia o processo de amostragem. Faz-se notar este relatório tinha dados de amostragem.

OM 01 - Sugere-se que de modo a melhor controlar que todos os tipos de ensaios associados a uma determinada área técnica sejam avaliados num ciclo de acreditação, seja elaborado um plano para todas as áreas de ensaios com os tipos de ensaio a serem auditados por ano e ciclo de acreditação, já que na área de ensaios de águas residuais já se encontrava elaborado.

OM 02 - Sugere-se que a Ação Corretiva da ficha de NC e OM nº 5 de 2014 seja revista no sentido de realizar uma auditoria complementar a outras situações similares.



RELATÓRIO

REQUISITOS DE GESTÃO (4)

ORGANIZAÇÃO (4.1)

<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Existe documento comprovativo de personalidade jurídica própria (Estatutos, D.R., etc...) e sua referência no MQ.
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	As actividades do laboratório satisfazem as necessidades dos Clientes e cumprem os requisitos da norma de referência / IPAC e das entidades Regulamentares.
n. aplicável	O sistema de gestão abrange o trabalho realizado nas instalações permanentes, em locais fora das instalações ou em instalações móveis / temporárias.
n. aplicável	Se o laboratório participa na concepção, fabrico ou venda dos produtos ensaiados, existe uma clara e formal definição e separação das diferentes responsabilidades do pessoal chave da organização ou que influencie as actividades dos ensaios, por forma a evitar potenciais conflitos de interesses.
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	O laboratório possui disposições que garantem que o pessoal e os órgãos de gestão estão livres de pressões e influências indevidas de origem interna ou externa de natureza comercial, financeira ou outra.
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	O laboratório tem procedimentos para evitar o seu envolvimento em actividades que possam diminuir a confiança nas suas competências.
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	É garantida a confidencialidade/sigilo profissional relativamente à informação de natureza confidencial, por parte dos elementos permanentes e temporários.
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Existe documento (tipo organigrama) onde esteja claramente definida a estrutura da empresa e o lugar do laboratório no seio dessa organização, assim como a sua organização.
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Existe documento onde são descritas as Responsabilidades Individuais ou os Responsáveis pelas Funções - Chave (RT / RQ), assim como a sua substituição?
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Existe uma supervisão técnica adequada dos resultados e do pessoal que realiza ensaios, incluídos os estagiários.
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Evidência de comunicação

Manual da Qualidade ed4 rev3.

Laboratório integrado numa Empresa com natureza jurídica de Entidade Pública Empresarial - CMPEA, com nº de Contribuinte 507 718 666.

O Manual da Qualidade incluía referência aos diversos requisitos acima descritos;

Organigramas da Organização ÁGUAS DO PORTO e do Laboratório no seio dessa Organização. Laboratório diretamente ligado à gestão de topo. Diretor da Qualidade com acesso directo à Gestão de Topo (CA);

Regime de substituições, referido no Capítulo 2 do MQ (edição 4 e Revisão 3) e no Daq1;

Daq 16 (ed1 rev2 de 17-10-2007) - Declaração "Compromisso com a Política da qualidade"

Daq 43 ed1 rev0, onde o laboratório tinha identificado num documento todas as actividades (dele e da entidade onde se integre) que podiam gerar conflito de interesses e descrever o modo como é feita a sua gestão para não comprometer a integridade e imparcialidade do laboratório.

A comunicação era de momento efectuada principalmente através de comunicação directa, actas, reuniões, comunicações internas por escrito, intra-net.

As actividades do laboratório satisfaziam todas necessidades das entidades Regulamentadoras.

Declaração de confidencialidade - sigilo profissional de Pedro Ferreira, em 14-12-2011;



SISTEMA DE GESTÃO (SG) (4.2)

<input checked="" type="checkbox"/> n	Todos os doc. 's com linguagem acessível e compreendida por quem os utiliza
<input checked="" type="checkbox"/> n	O MQ (Manual da Qualidade) existe, é adequado, está actualizado e é devidamente divulgado
<input checked="" type="checkbox"/> n	O MQ inclui ou faz referência aos procedimentos de técnicos / de apoio à estrutura documental do SQ
<input checked="" type="checkbox"/> n	O MQ inclui ou faz referência as responsabilidades da gestão técnica e do gestor da Qualidade, incluindo responsabilidades pelo cumprimento da norma
<input checked="" type="checkbox"/> n	Responsabilidade da Gestão de topo
<input checked="" type="checkbox"/> n	A Política da qualidade existe, é do conhecimento do pessoal e inclui: <ul style="list-style-type: none">- o compromisso da direcção relativa às boas práticas profissionais e à qualidade dos resultados- uma declaração da direcção sobre a qualidade do serviço prestado pelo laboratório- os objectivos do SQ- a exigência de que todo o pessoal relacionado com as actividades do laboratório esteja familiarizado com a documentação da qualidade e aplique as políticas e procedimentos existentes nos seu trabalho- o compromisso da direcção quanto ao cumprimento da Norma de referência- a exigência de que todos os ensaios são executados de acordo com os procedimentos estabelecidos e com os requisitos dos clientes.
<input checked="" type="checkbox"/> n	Integridade do Sistema de Gestão

Manual da Qualidade ed4 rev3.

No decorrer da AI a EA constatou que o MQ e a Política da Qualidade se encontravam devidamente divulgados.

A gestão de topo (Administrador Executivo - Dr. Matos Fernandes) estava envolvido no Sistema da Qualidade e isso estava patente por diversas razões como aprovação da acta de revisão pela Gestão e da Promulgação do MQ.

A Política da Qualidade estava afixada em local de fácil visualização e acessibilidade a todos os funcionários do laboratório; Afixada no Laboratório para sua divulgação com o compromisso da Direcção relativo ao cumprimento da Norma ISO/IEC 17025.

Visto Compromisso com a Política da Qualidade - Daq 16, de 17-10-2007.

Avaliado Quadro "Grau de cumprimento de Objectivos específicos 2013, datado de 19-3-2014. Na generalidade objectivos atingidos.

Planeamento de Objectivos da Qualidade, com definição dos Objectivos para 2014 na revisão pela gestão. Datado de 19-3-2014.

Estrutura documental com 4 níveis (1º nível - MQ, 2º nível - Procedimentos da Qualidade, 3º nível - Procedimentos Técnicos e outros documentos técnicos, 4º nível - Registos/impressos).

Lista de Detentores do MQ actualizado/controlado, com 1 original + 2 cópias controladas (qualidade e gestão de topo) + uma cópia para o IPAC.

Visto comprovativo de entrega do MQ à gestão de topo (Eng. Matos Fernandes), com confirmação em 30-1-2014.

N 01 - Foi constatado que no documento Daq 16 (ed1 rev2 de 17-10-2007) - Declaração "Compromisso com a Política da qualidade" não constava a Colaborador em exercício Helena Cristina Reis.



CONTROLO DE DOCUMENTOS (4.3)

- ☒ ☐ O controlo de Documentos (identificação, versão, data de emissão ou aprovação, emissão e actualização, nº parcial/total de páginas ou marcação de fim de documento, responsável pela aprovação) é adequado
- ☒ ☐ Todos os documentos do SQ são revistos e aprovados por pessoal devidamente autorizado;
- ☒ ☐ Existe uma lista de controlo ou equivalente com evidência do estado de revisão e distribuição dos Doc.
- ☒ ☐ Estão disponíveis edições autorizadas e em vigor em todas as áreas onde se realizam as operações
- ☒ ☐ Os Doc. obsoletos são prontamente removidos, identificados como tal e arquivados em local adequado
- ☒ ☐ As alterações aos Doc. são feitas e aprovadas pela mesma função que inicialmente os reviu
- ☒ ☐ O texto modificado ou o novo texto é identificado no novo documento ou em anexo
- ☒ ☐ Para as emendas manuscritas até novas reedições dos Doc., estão definidos procedimentos e responsáveis, as alterações são claramente assinaladas, rubricadas, datadas e o novo documento é reeditado logo que possível.
- ☒ ☐ Estão definidos procedimentos para descrever o modo de fazer e controlar as alterações introduzidas em Doc. informáticos.

Manual da Qualidade ed4 rev3;

Visto divulgação do MQ por e-mail em 17-1-2014;

PI 14C (ed02 rev05 de 26-8-2010)

PI 0 (ed02 rev00 de 26-8-2010)

Visto listas de controlo de documentos (PI's) de 23-10-2013;

Visto listas de controlo de documentos (PIB's) de 28-7-2014; Visto aleatoriamente PIB 12 (ed1 rev1). Visto Obsoleto ed1 rev0 de 4-1-2011;

Os documentos obsoletos eram devidamente identificados com carimbo vermelho.

O sistema documental do Laboratório estava todo em versão papel mas também em suporte informático;

Visto controlo de documentos externos. 28-8-2014. Visto exemplo da ISO17043 e da ISO11352.

Entrevistado Pedro Ferreira que apenas tinha acesso como leitura e toda a estrutura documental à exceção da parte dos documentos de colheita.

ANÁLISE DE CONSULTAS, PROPOSTAS E CONTRATOS (4.4)

- ☒ ☐ Existem procedimentos relativos à análise de consultas, propostas e contratos
- ☒ ☐ Os procedimentos asseguram pelo menos que:
- os requisitos incluindo os métodos a executar estão correctamente documentados e compreendidos
 - o laboratório tem a capacidade e os recursos necessários para satisfazer os requisitos do cliente
 - é seleccionado o método de ensaio adequado e capaz de satisfazer os requisitos do cliente
 - há aviso prévio ao cliente no caso de se verificarem desvios em relação ao contrato
 - o contrato inclui informação sobre o recurso a laboratórios subcontratados
- ☒ ☐ São mantidos registos das análises efectuadas aos contratos, incluindo alterações
- ☒ ☐ As diferenças entre a consulta ou a proposta e o contrato são esclarecidas antes do início do trabalho
- ☒ ☐ As alterações ao contrato depois do início do trabalho dão origem a nova análise de contrato e aviso ao pessoal afectadas

Manual da Qualidade ed4 rev3.

PI 19A (ed2 rev3 de 6-10-2011);

Foi evidenciada prática, no cumprimento deste item da Norma;

Contrato com Cliente interno celebrado por intermédio de Roteiro / Plano de Amostragem;

AUDITORIA VERTICAL:

Ver requisito 4.13

SUBCONTRATAÇÃO (4.5)

- | | |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Os subcontratados são competentes |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Estão definidos os modos como se assegura a competência do subcontratado |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | O cliente é informado por escrito e aprova a subcontratação de ensaios |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | São mantidos registos da subcontratação |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | O laboratório assume a responsabilidade pelos resultados de ensaios subcontratados |

Manual da Qualidade ed4 rev3.

Estava claramente previsto que o laboratório subcontratado deveria ser obrigatoriamente acreditado, no âmbito da acreditação dos métodos do laboratório das ÁGUAS do PORTO.

O laboratório recorria de forma permanente a subcontratação de ensaios fora do âmbito acreditados.

Subcontratação de ensaios do âmbito já acreditado: visto boletim analítico nº 4522, com data de emissão de 26-9-2014. Amostra nº 4522. Subcontratação do TOC. Cliente interno. Visto evidência de comunicação ao cliente interno em 2-6-2014. Aprovação pelo cliente em 4-6-2014.

AQUISIÇÃO DE PRODUTOS E SERVIÇOS (4.6)

- | | |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Existem critérios de selecção de fornecedores para os materiais / serviços relevantes |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Existem procedimentos para a aquisição recepção e manuseamento de materiais relevantes para os ensaios. |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | As ordens de compra são claras e definem objectivamente o item a adquirir |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | As ordens de compra são revistas e aprovadas |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Os reagentes e produtos consumíveis relevantes para os ensaios são inspeccionados antes de serem utilizados ou é verificada a conformidade com especificações normativas / definidas nos métodos |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | São mantidos registos da verificação da conformidade |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Existem procedimentos para avaliar os fornecedores e são mantidos registos desta actividade |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Existe lista de fornecedores qualificados |

Manual da Qualidade ed4 rev3.

PI 12K (ed2 rev2 de 14-11-2008);

Avaliação dos Fornecedores efectuadas por Deméritos / defeitos. Registo de Classificação anual de Fornecedores. Reunião em 17-1-2014.

Lista de fornecedores 17-1-2014.

AUDITORIA VERTICAL:

Ver requisito 4.13

N 02 - Não foi evidenciada a Ficha de registo de defeitos para classificação de Fornecedores para o Fornecedor de serviços relevantes Filipa Macieira (auditora interna de Microbiologia).



SERVIÇO AO CLIENTE (4.7)

- | | |
|---------------------------------------|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> n | O laboratório esclarece os pedidos com o cliente |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | O laboratório informa o cliente de atrasos ou desvios relativamente ao contratado |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | Está prevista a devolução do remanescente das amostras ao cliente quando solicitado |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | O laboratório possibilita o acesso do cliente ou aos seus representantes para presenciar os ensaios, salvaguardando a confidencialidade |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | O laboratório obtém feedback dos seus Clientes |

Manual da Qualidade ed4 rev3.

PI 20A ed1 rev5

Visto Inquéritos a Clientes Lab20B (ed1 rev4);

AUDITORIA VERTICAL:

Ver requisito 4.13

RECLAMAÇÕES (4.8)

- | | |
|---------------------------------------|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> n | Existe procedimento relativo a tratamento de reclamações |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | São mantidos registos referentes ao tratamento de reclamações |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | São implementadas acções correctivas sempre que se detectem não conformidades associadas às reclamações |

Manual da Qualidade ed4 rev3.

PI 2A ed3 rev1;

PI 2B ed1 rev3;

16 Reclamações no ano de 2014, sendo todas elas fora do âmbito da acreditação; todas tratadas;

CONTROLO DE TRABALHOS DE ENSAIOS NÃO CONFORMES (TNC) (4.9)

- | | |
|---------------------------------------|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> n | Estão definidas responsabilidades e autoridade para a gestão de trabalho não conforme |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | O trabalho não conforme é avaliado relativamente à sua importância |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | São desencadeadas acções correctivas quando necessário |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | O cliente é notificado e o trabalho reavaliado |

Manual da Qualidade ed4 rev3.

PI 14E ed1 rev4 de 26-8-2010.

TNC nº1 de 2014. Tratado e em fase de avaliação eficácia;

TNC nº2 de 2014. Tratado e em fase de avaliação eficácia;

TNC nº3 de 2014. Tratado e em fase de avaliação eficácia;

MELHORIAS (4.10)

- | | |
|---------------------------------------|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> n | O laboratório espelha a pretensão de melhoria contínua do SGQ na Política da Qualidade |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | O laboratório espelha a pretensão de melhoria contínua do SGQ nos Objectivos da Qualidade |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | O laboratório espelha a pretensão de melhoria contínua do SGQ nos resultados das auditorias e na análise de dados que efectua |
| <input checked="" type="checkbox"/> n | O laboratório espelha a pretensão de melhoria contínua do SGQ nas acções correctivas e preventivas levantadas e na revisão pela gestão |

Manual da Qualidade ed4 rev3.



Ver requisito 4.2

ACÇÕES CORRECTIVAS (4.11)

- | | |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Existe procedimento incluindo responsabilidade pelo desencadear de acções correctivas |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | O procedimento inclui uma investigação para determinar as causas prováveis para a não conformidade |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | O procedimento prevê a atribuição de responsável e prazo para a implementação da acção |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | O laboratório acompanha a implementação das acções correctivas |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | A eficácia das acções correctivas é avaliada |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | São mantidos registos relativos a estas actividades |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Caso necessário são desencadeadas auditorias complementares |

Manual da Qualidade ed4 rev3.

PI 14B ed2 rev5 de 26-8-2010;

Visto Ficha de NC ou OM nº 01 de 2014 da N01 da Auditoria interna de 27-6-2014. Em fase de implementação.

Visto Ficha de NC ou OM nº 05 de 2014 da M05 da Auditoria interna de 27-06-2014.

ACÇÕES PREVENTIVAS (4.12)

- | | |
|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Está definida a metodologia de detecção de necessidades de acções preventivas |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Os procedimentos incluem a implementação, acompanhamento e verificação da eficácia das acções preventivas |

Manual da Qualidade ed4 rev3.

PI 14B ed2 rev5 de 26-8-2010;

Desde a última auditoria interna não foram identificadas quaisquer Ações Preventivas.

CONTROLO DE REGISTOS (4.13)

- | | |
|--|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Existe procedimento para gestão dos registos |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Estão definidos os registos a criar e manter |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Estão definidos os prazos de retenção para os diversos registos |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | O local de arquivo garante a preservação e confidencialidade |
| <small>Não aplicável</small> | Está definido o modo de protecção da informação em formato electrónico |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Os registos técnicos incluem a identificação do analista e os responsáveis pela colheita |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Os registos técnicos incluem os dados relevantes relativos a cada ensaio |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Estão disponíveis registos originais suficientes que permitem a repetição dos ensaios |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Os registos alterados identificam os responsáveis pela sua alteração e mantêm o valor original acessível |

Manual da Qualidade ed4 rev3.

PI 14A ed2 rev0;

Todos os registos Técnicos e da Qualidade estavam em suporte papel e em suporte informático. Os dados originais de ensaio eram sempre acompanhados de rubrica do Analista e Data do ensaio;

Os documentos em suporte informático estavam de um modo geral protegidos contra uso indevido, através de protecções, palavras passes;

AUDITORIA VERTICAL

Foi efectuada uma auditoria vertical a um Relatório de ensaios nº 6393, Cliente ETAR do Freixo.

Requisito 4.4:

Visto Proposta do laboratório de 19-03-2014 por e-mail para o cliente interno. Ensaio acreditado assinalados. Proposta sem símbolo. Visto E-mail do cliente em 19-3-2014 com informação e comunicação dos métodos de ensaio. Envio do anexo técnico de acreditação.



Requisito 4.6:

Visto lista de fornecedores aprovados 2014. Fornecedor qualificado por tipo de serviço prestado.

Requisito 4.7:

Visto inquéritos recebidos dos Clientes externos e internos. Visto tratamento anual com data de 7-4-2014, com avaliação sempre entre muito bom e bom. 9 Inquéritos avaliados.

Visto inquérito Modelo LAB 205.

Visto inquérito do cliente interno com data de 3-4-2014. Avaliação global de "5" numa escala máxima de "5".

Requisito 4.8:

Nenhuma reclamação do cliente interno.

Requisito 5.2

Visto registo de ensaio. Técnico que realizou os ensaios. Visto Matriz de qualificação na altura em vigor. OK. Técnico qualificado para o ensaio. Diretor Técnico Sandra Coelho.

Requisito 5.10, DRC002 e OGC001

Uso do símbolo adequado



AUDITORIAS INTERNAS (4.14)

- | | |
|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Existe procedimento para gestão de Auditorias Internas |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | São auditados todos os sectores / requisitos pelo menos anualmente |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Existe plano de Auditorias Internas |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Os Auditores internos são independentes das áreas auditadas e têm qualificação adequada |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | São desencadeadas acções correctivas para as não conformidades detectadas |

Manual da Qualidade ed4 rev3.

Auditorias internas anuais;

PI 4A ed2 rev4 de 26-8-2010;

Relatório de última auditoria interna ao Sistema de Gestão. Relatório de 27-6-2014. Auditor Coordenador: Augusto Castro. CV datado de 5-11-2012. Formação adequada e evidência de conhecimentos da norma NP EN ISO/IEC 17025:2005; 5 Não conformidades.

Plano de auditorias internas 2014 (validado pela RQ e pela Responsável do Laboratório);

Visto Ficha de NC ou OM nº 01 de 2014 da N01 da Auditoria interna de 27-6-2014. Em fase de implementação.

Visto Ficha de NC ou OM nº 05 de 2014 da M05 da Auditoria interna de 27-06-2014.

OM 01 - Sugere-se que de modo a melhor controlar que todos os tipos de ensaios associados a uma determinada área técnica sejam avaliados num ciclo de acreditação, seja elaborado um plano para todas as áreas de ensaios com os tipos de ensaio a serem auditados por ano e ciclo de acreditação, já que na área de ensaios de águas residuais já se encontrava elaborado.

OM 02 - Sugere-se que a Ação Correctiva da ficha de NC e OM nº 5 de 2014 seja revista no sentido de realizar uma auditoria complementar a outras situações similares.

REVISÃO PELA GESTÃO (4.15)

- | | |
|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Existe procedimento para a Revisão do Sistema da Qualidade pela Direcção |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | Estão previstas Revisões periódicas |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | As revisões do SQ têm em conta: <ul style="list-style-type: none">- a adequação das políticas e procedimentos;- os relatórios do pessoal dirigente e supervisor- formação / recursos- relatórios de auditorias internas e externas- resultados de acções correctivas e preventivas- resultados do controlo da qualidade e de ensaios interlaboratoriais- alteração de volume e do tipo de trabalho- reclamações / sugestões dos clientes |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | São elaborados e acompanhados planos de acção referentes às decisões tomadas nestas Revisões |
| <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | São mantidos registos das Revisões |

Manual da Qualidade ed4 rev3, ponto 9.2.

PI 4B ed2 rev0 de 26-8-2010

Acta de Revisão do Sistema de Gestão do SQ de 11 abril de 2014. A Acta referia todos os requisitos da NP EN ISO/IEC17025. Acta rubricada por todos os Colaboradores do Laboratório. A Acta de revisão pela Gestão foi enviada por informação NUD 6067/2014 com tomada de conhecimento. A acta foi assinada pelo Administrador executivo Matos Fernandes.

O Relatório continha uma folha de rosto com assinatura/rubrica de todos os Colaboradores do Laboratório como evidência de divulgação.

Entrevistada Pedro Ferreira para avaliar envolvimento na revisão pela Gestão;

E-mail de divulgação da Acta revisão pela gestão, a todos os Colaboradores do Laboratório, para comentários e sugestões.

N 03 - Os requisitos/assuntos de avaliação referidos no procedimento PI 4B ed2 rev0 de 26-8-2010 não estavam em total conformidade com os tratados na ata de revisão pela gestão de 11 de Abril de 2014, nomeadamente o requisito de Melhorias.



Pág. 13 de 16

REQUISITOS TÉCNICOS (5)

PESSOAL (5.2)

<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Existe procedimento para levantamento de necessidades de formação
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	O plano de formação é adequado e corresponde às necessidades de formação
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Estão definidos os requisitos mínimos de qualificação por função ou posto de trabalho
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	O vínculo do diferente pessoal é adequado
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Existem fichas curriculares dos diversos elementos, e são compatíveis com os requisitos definidos e as funções desempenhadas.
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	A emissão de opiniões / interpretações em boletins de ensaio é feita por pessoal qualificado para o efeito
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	Estão definidas as responsabilidades individuais ou por função / posto de trabalho, incluindo: <ul style="list-style-type: none">- implementação / validação de métodos- utilização de equipamentos / realização de ensaios- efectuar amostragem- avaliação de resultados- elaborar e aprovar boletins,- emitir opiniões ou pareceres.
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	O laboratório possui registos das autorizações relativas às actividades do ponto anterior

Manual da Qualidade ed4 rev3, ponto 11.

Visto plano de formação de 2014 (Ed2 Rev1) de 11-04-2014;

Levantamento de necessidades de formação 2014 efectuado em 30-1-2014; Visto ficha Lab 030 de Pedro Ferreira;

PI 3B - Pessoal (edição 02, Revisão 01 de 26-08-2010)

Estavam definidos os requisitos mínimos de Habilitações literárias e conteúdo funcional por função ou posto de trabalho no Manual da Qualidade (edição 04 revisão 03). Existiam claramente definidas as responsabilidades e autoridades, bem como a política de substituição do laboratório;

Lista de funções específicas Daq1 ed6 rev2.

CV de Cristina Abrantes, actualizado (out 2013) e com evidência de formação adequada e experiência comprovada na área da Gestão da Qualidade. Visto comprovativos de frequência de formação na área de Auditorias a Laboratórios pela NP EN ISOIEC17025 e na área da norma NP EN ISOIEC17025:2005.

Visto avaliação da eficácia da formação de Pedro Ferreira e Carla Correia, formação em Excel de 17 de Outubro 2013, Formação interna.

Declaração de confidencialidade - sigilo profissional de Pedro Ferreira, em 14-12-2011;

N 04 - Foi constatado que no Relatório de ensaios nº 6393, a nota explicativa em relação às incertezas estava incompleta já que não referia que a incerteza do resultado não abrangia o processo de amostragem. Faz-se notar este relatório tinha dados de amostragem.



APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS (5.10)

- | | |
|--|--|
| s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/> | Os resultados são correctamente apresentados do ponto de vista técnico |
| s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/> | Os relatórios contêm: <ul style="list-style-type: none">- todos os elementos requeridos pela norma ou pelo cliente- referência a eventuais alterações ao método e informação sobre condições específicas do ensaio- declaração de conformidade com requisitos e/ou especificações (se relevante)- opiniões ou interpretações quando requeridas pelo cliente- informações complementares exigidas por métodos ou clientes específicos |
| s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/> | Os relatórios que incluem resultados de amostragem incluem: <ul style="list-style-type: none">- data da amostragem- identificação do produto amostrado- local de amostragem- referência ao plano e procedimentos de amostragem,- condições ambientais relevantes- desvios ao especificado |
| Não aplicável | As opiniões e pareceres estão documentadas e assinaladas como tal |
| s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/> | Os ensaios fora do âmbito da acreditação do laboratório, ou subcontratados estão devidamente assinalados |
| s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/> | A transmissão electrónica cumpre com os requisitos de integridade e confidencialidade da informação |
| s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/> | O formato do relatório inclui cada tipo de ensaios e minimiza a possibilidade de incompreensão ou uso incorrecto |
| s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/> | As correcções ou aditamentos aos relatórios são feitas em documento próprio, referenciando o relatório original |
| s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/> | Os Relatórios evidenciam ter sido feita a respectiva validação técnica por elementos competentes |
| s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/> | As incertezas apresentadas estão correctamente estimadas e justificadas |
| s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/> | A marca "Acreditação" é utilizada de acordo com as disposições estabelecidas |

Manual da Qualidade ed4 rev3 de 16-1-2014.



OBRIGAÇÕES

s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/>	O laboratório não faz uso abusivo ou indevido do estatuto de Laboratório Acreditado e do Símbolo, tanto em relatórios como em publicidade
Não aplicável	As alterações de fundo (responsável técnico, instalações, principal equipamento) são prontamente comunicadas ao IPAC
Não aplicável	São cumpridas as sanções IPAC
s <input checked="" type="checkbox"/> n <input type="checkbox"/>	Os compromissos assumidos perante o IPAC, nomeadamente no que respeita a planos de acções correctivas são respeitados

OUTRAS CONSTATAÇÕES

Nada a registar



Anexo E – Plano de formação

ACÇÕES DE FORMAÇÃO	FORMANDO	DATA	ENTIDADE	DURAÇÃO DA FORMAÇÃO
<p>O NOVO DOCUMENTO OEC021 DO IPAC e O DOCUMENTO DRC005 NO CONTEXTO DAS METODOLOGIAS DE ACREDITAÇÃO</p> <p>(GESTÃO E GARANTIA DA QUALIDADE)</p>	Isabel Hespanhol, Maria Luísa, Adelaide Rocha, Sandra Coelho, e Carla Correia.	13-02-2015	INTERNA (Augusto Rodrigues Castro)	½ Dia (3,5 Horas)
<p>HIGIENE E SEGURANÇA EM LABORATÓRIOS (FORMAÇÃO PRÁTICA EM CONTEXTO REAL)</p> <p>Objetivo: Promover uma reciclagem de conhecimentos em relação aos requisitos gerais de higiene e segurança em laboratórios. Cuidados a ter com a manipulação de produtos e reagentes.</p>	Isabel Hespanhol, Maria Luísa, Adelaide Rocha, Sandra Coelho, Hirondina Bernardo, Cristina Abrantes, Carla Pereira e Carla Correia, Rosa Oliveira, Fernando Jorge, Delfim Morais, Cândido Braga, Pedro Ferreira. Augusto Rodrigues Castro, Cristina Reis.	A definir	A definir pelos Recursos Humanos da empresa.	-----
<p>ESTATÍSTICA PARA LABORATÓRIOS</p> <p>Objetivo: Promover uma reciclagem e atualização de conhecimentos em relação às ferramentas estatísticas destinadas a tratamento de dados de ensaios e derivados.</p>	Carla Pereira e Carla Correia, Maria Luísa, Adelaide Rocha.	Maio 2015	INTERNA (Augusto Rodrigues Castro)	½ Dia (3,5 Horas)

AMOSTRAGEM e TÉCNICAS DE COLHEITA Objetivo: Promover uma reciclagem e atualização de conhecimentos na área de colheita de amostras e amostragem.	Pedro Ferreira, Delfim Morais e Fernando Jorge Rocha.	2º Semestre	INTERNA (Cristina Abrantes)	½ Dia (3,5 Horas)
CONSERVAÇÃO/PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS Objetivo: Promover uma reciclagem e atualização de conhecimentos na área de preservação de amostras ensaiadas, principalmente nas amostras ensaiadas em laboratórios subcontratados.	Maria Luísa, Adelaide Rocha, Sandra Coelho, Hirondina Bernardo, Augusto Rodrigues Castro, Pedro Ferreira, Delfim Morais e Fernando Jorge Rocha, Cristina Reis.	2º Semestre	INTERNA (Cristina Abrantes)	½ Dia (3,5 Horas)
INFORMÁTICA (EXCEL) Objetivo: Promover uma reciclagem e atualização de conhecimentos em relação às ferramentas informáticas para tratamento de dados de ensaios e derivados. Incidência sobre as ferramentas do Excel.	Candido Braga, Pedro Ferreira, Isabel Hespanhol, Delfim Morais.	Abril 2015	INTERNA (Augusto Rodrigues Castro)	½ Dia (3,5 Horas)
	Carla Pereira, Carla Coreia, Maria Luísa Mota e Hirondina Bernardo.	Abril 2015		½ Dia (3,5 Horas)

Anexo F – Plano de Operações metrológicas

	JANEIRO		FEVEREIRO		MARÇO
Gestão de Material Volumétrico		Gestão de Material Volumétrico		Gestão de Material Volumétrico	
Calibrações Externas		Calibrações Externas	B135, R27, R95, B157, B175	Calibrações Externas	Q102
Manutenções Externas	Q21, B115, Q165, Q130	Manutenções Externas	Rede de gás do cromatograma	Manutenções Externas	
Controlo Instrumental Interno		Controlo Instrumental Interno	B157	Controlo Instrumental Interno	
Estudo de Perfil de Temperaturas		Estudo de Perfil de Temperaturas	B149, B169, B168, Q90, R38, R74	Estudo de Perfil de Temperaturas	
Dia	Tarefas / Obs	Dia	Tarefas / Obs	Dia	Tarefas / Obs
Notas :					
B135 e R27 – Micropipeta Multicanal R95, B157, B112 e B157 - Micropipetas Q102- Sonda Temp Titrino Q21- Autoanalisador B115- Aparelho de água ultra pura PURELAB Q165- Aparelho de água desmineralizada “AQUADOM” Q130- Aparelho de TOC B149, B169- Estufa B168, Q90- Frigorífico R30- Incubadora R74- Termoreator					

	ABRIL		MAIO		JUNHO
Gestão de Material Volumétrico		Gestão de Material Volumétrico		Gestão de Material Volumétrico	AR:B-O9X, B-09, 12/2006, 08/2006, 04/2007
Calibrações Externas		Calibrações Externas	B112, B172	Calibrações Externas	
Manutenções Externas		Manutenções Externas	R111	Manutenções Externas	R16, R141
Controlo Instrumental Interno	Q36, R40, B177	Controlo Instrumental Interno	B172, B112	Controlo Instrumental Interno	
Estudo de Perfil de Temperaturas	R160	Estudo de Perfil de Temperaturas		Estudo de Perfil de Temperaturas	
Dia	Tarefas / Obs	Dia	Tarefas / Obs	Dia	Tarefas / Obs
Notas :					
AR: B-O9X: pipetas volumétricas V=100mL; B-O9: pipetas volumétricas V=100mL e 50mL; 12/2006: pipetas volumétricas de V=2mL; 08/2006: pipetas volumétricas V=1mL; 04/2006 pipetas volumétricas V=100mL B112 ,B172, B177, B172 e B112- Micropipeta R111- Espectrofotómetro UV-Vis R16- Câmara de Fluxo Laminar R141- Hotte Q36- Sonda temperatura condutivímetro R40- Sonda de temperatura (pH) R160- Termoreactor					

	JULHO		AGOSTO		SETEMBRO
Gestão de Material Volumétrico		Gestão de Material Volumétrico		Gestão de Material Volumétrico	
Calibrações Externas	R105, R73, R75, R76, R127	Calibrações Externas		Calibrações Externas	
Manutenções Externas		Manutenções Externas		Manutenções Externas	
Controlo Instrumental Interno	R90, R75, R76, Q106	Controlo Instrumental Interno	R72	Controlo Instrumental Interno	
Estudo de Perfil de Temperaturas		Estudo de Perfil de Temperaturas		Estudo de Perfil de Temperaturas	
Dia	Tarefas / Obs	Dia	Tarefas / Obs	Dia	Tarefas / Obs

Notas :

R105 – Bureta Digital
R73, R75, R76 e R72- Dispensette
R127 – Bureta
R90- Micropipeta
Q106- Termómetro

	OUTUBRO		NOVEMBRO		DEZEMBRO
Gestão de Material Volumétrico	AC: 07/06 10, 09/05 X, 2000	Gestão de Material Volumétrico	AR: 04/2008	Gestão de Material Volumétrico	
Calibrações Externas	Q169, B161, B162	Calibrações Externas	Q24, B30, Q37	Calibrações Externas	Q36
Manutenções Externas		Manutenções Externas	Q24, R29, Q67, Q68, Q69	Manutenções Externas	
Controlo Instrumental Interno		Controlo Instrumental Interno	Q54, R91, R119, Q128	Controlo Instrumental Interno	Q114
Estudo de Perfil de Temperaturas		Estudo de Perfil de Temperaturas		Estudo de Perfil de Temperaturas	Q15
Dia	Tarefas / Obs	Dia	Tarefas / Obs	Dia	Tarefas / Obs

Notas :

AR: 04/2008 – Pipetas Volumétricas V=10mL
AC: 07/06 10 - Balões Volumétricos V=100mL, 09/05 X- Balões Volumétricos V=200mL, 2000 – Pipetas Volumétricas V=100mL
Q169- Termómetro digital
B161, B162- Tiny's
Q24, B30- Balança Digital
Q37- Termómetro digital com sonda
Q36- Condutivímetro
R29- Digestor/Distilador
Q67, Q68, Q69 – Armários de Segurança
Q54- Termómetro de mercúrio
R91- Sonda de temperatura
R119- Micropipeta
Q128- Dispensette
Q114- Seripetter
Q15- MUFLA

FICHA DE REGISTO INDIVIDUAL

1.Denominação do equipamento:

Mini Agitador magnético

2.Fabricante / Contacto:

AUXILAB,S.L
+34948310513
correo@auxilab.es

3.Fornecedor / Contacto:

José Manuel Gomes dos Santos,LDA
Gustavo Pereira
Tel.: 219377426 / 915897990
e-mail: gustavopereira@jmps.pt

4.Marca / Modelo:

Nahita blue modelo nº: 680

5.Número de série:

E05327

6.Código interno:

R168

7.Data de recepção:

03/09/2014

8.Data de entrada em serviço:

03/09/2014

9.Localização habitual no Laboratório:

Bancada sala de química das águas residuais

10.Estado aquando da receção:

Novo

11.Manutenção:

Curativa

12.Calibração:

Não aplicável

13.Condições ambientais a respeitar:

Não aplicável

14.Consumíveis / Fornecedor / Contacto:

José Manuel Gomes dos Santos,LDA
Gustavo Pereira
Tel.: 219377426 / 915897990
e-mail: gustavopereira@jmps.pt

15.Outros:

Anexo H – Procedimentos internos

Anexo H1 – Procedimento interno para determinação do pH

PI Q 21

1. OBJETIVO

O presente documento destina-se à determinação do pH por eletrometria.

2. ÂMBITO

Este método aplica-se a águas brutas e de abastecimento.

3. REFERÊNCIAS

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-H+ B

4. SIGLAS ABREVIATURAS E DEFINIÇÕES

MA – Manual de aparelho.

5. RESPONSABILIDADES

O cumprimento das ações descritas neste documento é da responsabilidade dos técnicos do núcleo de Química.

6. EQUIPAMENTO E MATERIAL

6.1 EQUIPAMENTO

Medidor de pH.

Elétrodo de pH.

6.2 MATERIAL

Material de vidro de uso corrente em laboratório.

7. REAGENTES

Durante a análise todos os reagentes devem ser de qualidade analítica reconhecida e a água deve ser ultrapura.

8. PROCEDIMENTO

8.1 Técnica

8.1.1 Liga-se e calibra-se o aparelho segundo as instruções do MA 9;

8.1.2 Fazem-se as leituras das amostras;

8.1.3 Toma-se nota da temperatura da amostra.

9. CÁLCULOS E EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

O resultado é dado por leitura direta e é expresso em unidades de pH de 1 a 14 na escala de Sorensen.

O resultado é referenciado à temperatura do ensaio.

10. CONDIÇÕES

Sempre que for necessário efetuar a determinação do pH.

11. DOCUMENTOS A USAR

MA 9 – Manual de aparelho medidor de pH

PI 23 A– Colheita de amostras para determinação de parâmetros físico-químicos.

12 MODO DE CONTROLO E REGISTO DA ATIVIDADE

12.1 CONTROLO INTERNO:

Ver Lab 10 A do respetivo parâmetro.

12.2 CONTROLO EXTERNO:

Ensaio interlaboratoriais.

Anexo H2- Procedimento interno para a determinação da dureza total

1. OBJECTIVO

O presente *documento* destina-se à determinação dureza total por complexometria utilizando o EDTA.

2. ÂMBITO

Este método aplica-se a *águas* brutas e de abastecimento.

3. REFERÊNCIAS

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2340 C.

4. SIGLAS ABREVIATURAS E DEFINIÇÕES

Dureza total - é a soma das concentrações em cálcio e magnésio numa água.

EDTA - ácido etilenodiaminotetracético ou o seu sal de sódio (Titrilex III).

1 °F (grau francês) é a dureza correspondente a uma concentração em carbonato de cálcio de 10 mg/L.

5. RESPONSABILIDADES

O cumprimento das ações descritas neste documento é da responsabilidade dos técnicos do núcleo de Química.

6. EQUIPAMENTO E MATERIAL

6.1 EQUIPAMENTO

Microbureta de 20 mL.

Aparelho medidor de pH.

Agitador magnético e respectivas barras de agitação magnética.

6.2 MATERIAL

Material de vidro de uso corrente em laboratório, nomeadamente pipetas volumétricas calibradas.

7. REAGENTES

7.1 Solução indicadora de calmagite 0,1%

Dissolvem-se 0,10 g de calmagite em 100 mL de água;

7.2 Solução tampão de NH₄Cl

Dissolvem-se 16,9 g de NH₄Cl em 143 mL de solução concentrada de NH₄OH; adicionam-se 1,25 g de Titriplex de magnésio e dilui-se a 250 mL com água;

Esta solução tem a validade de um mês, e, deve ser guardada em frasco de polietileno.

7.3 Solução de HCl 1+1

Num balão de boca larga a 250 mL de água juntam-se cuidadosamente, agitando e arrefecendo 250 mL de HCl concentrado a 37%; utilizar a hotte para fazer esta solução.

7.4 Solução titulante de EDTA 0,01 M

Pesam-se 3,723 g de Titriplex III, dissolvem-se em água, perfaz-se o volume a 1000 mL e homogeneiza-se;

7.5 Solução de CaCO₃ 0.01M

Pesa-se 1,000 g de CaCO₃ anidro, para um frasco de Erlenmeyer de 500 mL;

Junta-se com um funil, aos poucos HCl 1+1 até dissolução completa;

Adicionam-se 200 mL de água e ferver durante uns minutos, para eliminação de todo o CO₂;

Arrefece-se, juntam-se umas gotas de vermelho de metilo e ajusta-se a cor a alaranjado pela adição de NH₄OH ou HCl 1+1;

Transfere-se quantitativamente para um balão de 1000 mL, completa-se até à marca com água e homogeneiza-se;

7.6 Aferição da solução titulante de EDTA 0,01 M

Faz-se uma diluição de 1:10 da sol. de CaCO₃;

Faz-se uma toma de 50 mL desta sol., junta-se cerca de 0,5 mL de solução tampão de NH₄Cl até pH entre 10,0 e 10,1;

Adiciona-se uma ou duas gotas de solução indicadora solução indicadora de calmagite 0,1% (7.1);

Titula-se com a solução de EDTA 0,01 M até viragem de cor vermelha para azul;

Fazem-se três ensaios e registar o volume médio (V).

8. PROCEDIMENTO

8.1 Faz-se uma toma para ensaio de 50 mL para um Erlenmeyer de 100mL;
Mergulha-se o eletrodo de pH e uma barra de agitação magnética;
Adiciona-se solução tampão de NH_4Cl (7.2) até pH compreendido entre 10,0 e 10,1 ($\pm 0,5$ mL);
Regula-se a agitação para uma velocidade média;
Adiciona-se 1 ou 2 gotas de sol. indicadora de calmagite (7.1);
Titula-se com a sol de EDTA (7.4) até viragem da cor vermelha para azul (V).

9. CÁLCULOS E EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

$$1 \text{ mL de EDTA (7.3)} \Leftrightarrow 1^\circ\text{F}$$

A dureza, expressa em $^\circ\text{F}$ é $= 2 \times V$

A dureza, expressa em mg/L de CaCO_3 é dada pela seguinte expressão:

$$\text{CaCO}_3 \text{ (mg/L)} = V \times 2 \times 10$$

em que V é o volume, em mL, da solução titulante de EDTA (7.4) utilizado na titulação

10. CONDIÇÕES

Sempre que for necessário efetuar a determinação da dureza total.

11. DOCUMENTOS A USAR

PI 23 A – Colheita de amostras para determinação de parâmetros físico-químicos.

12. MODO DE CONTROLO E REGISTO DA ATIVIDADE

12.1 CONTROLO INTERNO:

Ver Lab 10 A do respetivo parâmetro.

CONTROLO EXTERNO:

Ensaio interlaboratoriais.

Anexo H3 – Procedimento para a determinação do Ferro

1. OBJETIVO

O presente documento destina-se à determinação do Ferro por espectrometria de absorção molecular, utilizando um analisador automático de fluxo contínuo segmentado.

2. ÂMBITO

Este método aplica-se a águas de consumo, naturais e de processo.

3. REFERÊNCIAS

Skalar Methods

MA-14–Manual de aparelho analisador automático Q21.

4. SIGLAS ABREVIATURAS E DEFINIÇÕES

MA Manual de aparelho.

5. RESPONSABILIDADES

O cumprimento das ações descritas neste documento é da responsabilidade dos técnicos do núcleo de Química.

6. EQUIPAMENTO E MATERIAL

6.1 EQUIPAMENTO

Analisador automático (Q21).

6.2 MATERIAL

Copos próprios.

7. REAGENTES

Durante a análise todos os reagentes devem ser de qualidade analítica reconhecida e a água deve ser ultrapura.

7.1 Solução padrão de Fe, 1000 mg/L

7.2 Solução de HCl 1M

7.3 Solução de HCl com MSD

7.4 Solução tampão

7.5 Solução corante

7.6 Solução de H₂SO₄ para o amostrador

8. PROCEDIMENTO

8.1. Ativação do sistema

- Substitui-se a água do amostrador pela solução (7.6) e tapa-se o frasco da água com papel parafilme;

- Liga-se o amostrador;
- Fecha-se a bomba referente ao ferro e liga-se;
- Liga-se o fotómetro correspondente;
- Coloca-se a *cuvete* na cabeça do fotómetro e os respectivos filtros (A=570 e B=720 nm);
- Liga-se o reactor respectivo;
- Após alguns minutos de lavagem introduzem-se os tubos dos reagentes nos respectivos frascos e tapam-se os bocais com papel parafilme;
- Deixa-se estabilizar o sistema pelo menos por quinze minutos até obtenção de um fluxo perfeitamente segmentado e uma linha de base estável (A=150 e B=100) de 50;

Nota: não é necessário que as leituras sejam de 150 e 100, basta que a diferença seja de 50;

- Prepara-se o tabuleiro contendo os padrões, as águas e as amostras para a análise, segundo a ordem :

$T \Rightarrow$ *tracer* (corresponde ao s4)

$w_i \Rightarrow$ *wash ignore*

$s_1 \Rightarrow$ *standard 1*- corresponde a água de matriz

$s_2 \Rightarrow$ *standard 2*

$s_3 \Rightarrow$ *standard 3*

$s_4 \Rightarrow$ *standard 4*

$s_5 \Rightarrow$ *standard 5*

$D \Rightarrow$ *Drift* (corresponde ao s4)

$W \Rightarrow$ *wash*

$U \Rightarrow$ amostra

Segue-se o número de amostras que se pretende analisar, intercaladas de um *drift* e de uma água entre cerca de quinze amostras; entre cada *drift* e água é sempre colocado um padrão (Q2) que é lido como amostra.

Cada corrida deve ter pelo menos dois padrões intercalares, normalmente com a concentração de s_3 e independentes dos padrões utilizados na reta.

As últimas amostras a serem colocadas são uma água, um *drift* e uma E (*end wash*).

Nota: as águas são todas acidificadas e as amostras também. (1mL de H_2SO_4 1N por 100 mL de amostra);

- Verifica-se se a linha de base se mantém constante, e se necessário ajusta-se;
- O acerto da linha de base é feito a 50 DU;

- Marca-se no amostrador o número de amostras colocado e verifica-se se corresponde em número e disposição ao digitado no computador.

8.1.3 Paragem do sistema

- Desligam-se o fotómetro e o reator;
- Desligam-se o amostrador e a bomba.

9. CÁLCULOS E EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados são obtidos por intermédio de um *software* fornecido pelo fabricante do equipamento, que mostra a curva de calibração e respetivos parâmetros, os picos e os resultados. Conforme os resultados obtidos é possível recalcular as curvas de forma a melhorar os resultados. Os resultados finais são impressos numa impressora que está ligada ao computador e são expressos em mg/L de Fe.

10. CONDIÇÕES

Sempre que for necessário efetuar a determinação dos ferro.

11. DOCUMENTOS A USAR

MA 19 – Manual de aparelho analisador automático Q21.

PI 23 A– Colheita de amostras para determinação de parâmetros físico-químicos.

PA Q23 – Preparação das soluções para a determinação do ferro, ed 1 rev0 de 9/9/1999.

12 MODO DE CONTROLO E REGISTO DA ATIVIDADE

12.1 CONTROLO INTERNO:

Ver Lab 10 A do respetivo parâmetro.

12.3 CONTROLO EXTERNO:

Ensaaios interlaboratoriais.